

# Utjecaj dubokog boriranja na povećanje efektivne dubine boridnog sloja

---

**Knezović, Ivan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:056532>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-03**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Ivan Knezović**

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević, dipl. ing.

Student:

Ivan Knezović

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom preddiplomskog i diplomskog studija uz navedenu literaturu.

Koristim ovu priliku da se zahvalim svom mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću te asistentu Filipu Žanetiću, mag.ing. koji su svojom stručnošću, savjetima i vještinama uvelike pridonijeli kvaliteti ovog rada.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci tijekom studija. Posebno se zahvaljujem svojoj majci Miri, sestrama Lauri i Martini, bratu Josipu te djevojci Matei na razumijevanju, strpljenju i ljubavi.

Ivan Knezović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

|  |               |
|--|---------------|
| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje |               |
| Datum:   | Prilog:       |
| Klasa:   | 602-04/21-6/1 |
| Ur. broj:  | 15-1703-21    |

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **IVAN KNEZOVIĆ** Mat. br.: 0035210162

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj dubokog boriranja na povećanje efektivne dubine boridnog sloja**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of deep boronizing on increasing effective boronizing depth**

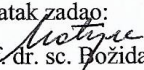
Opis zadatka:

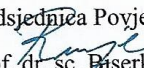
Boriranje je toplinsko-difuzijski postupak pri povišenim temperaturama (800 °C do 1000 °C) kod kojeg u površinu čelika difundira bor koji s željezom tvori željezne boride. Dubina boriranja za niskolegirane čelike iznosi od 0,1 do 0,3 mm dok je za visokolegirane čelike manja, zbog otežane difuzije bora. Jedan od načina povećanja dubine boriranja je korištenje promjenjive temperature postupka (tzv. duboko boriranje). U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati postupak konvencionalnog i dubokog boriranja (opis postupka, primjena, mehanička svojstva). U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je predložiti parametre (gornja i donja temperatura, trajanja postupka) i provesti konvencionalno i duboko boriranje na izabranom čeliku. Na boriranim uzorcima provesti analizu mikrostrukture i ispitivanje mehaničkih svojstava. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualnu dobivenu stručnu pomoć prilikom izrade rada.

Zadatak zadan:  
30. rujna 2021.

Rok predaje rada:  
2. prosinca 2021.

Predviđeni datum obrane:  
13. prosinca do 17. prosinca 2021.

Zadatak zadao:  
  
prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

|   |     |
|---|-----|
| POPIS SLIKA .....                                       | III |
| POPIS TABLICA.....                                      | IV  |
| POPIS OZNAKA .....                                      | V   |
| SAŽETAK.....  | VI  |
| SUMMARY .....   | VII |
| 1. UVOD.....  | 1   |
| 2. INŽENJERSTVO POVRŠINA .....                          | 3   |
| 2.1. Postupci modificiranja površina.....               | 4   |
| 2.1.1. Mehaničko modificiranje .....                    | 4   |
| 2.1.2. Toplinsko modificiranje .....                    | 5   |
| 2.1.3. Toplinsko kemijsko modificiranje .....           | 6   |
| 2.1.3.1. Pougličavanje.....                             | 7   |
| 2.1.3.2. Nitriranje .....                               | 8   |
| 2.1.3.3. Boriranje .....                                | 8   |
| 2.1.3.4. Površinsko legiranje primjenom lasera .....    | 8   |
| 2.2. Postupci prevlačenja površina.....                 | 9   |
| 2.2.1. Toplinska prevlačenja .....                      | 9   |
| 2.2.2. Mehanička prevlačenja .....                      | 10  |
| 2.2.3. Toplinsko-mehaničko prevlačenje .....            | 11  |
| 2.2.4. Kemijsko prevlačenje.....                        | 12  |
| 2.2.5. Elektrokemijsko prevlačenje.....                 | 13  |
| 2.2.6. Prevlačenje u parnoj fazi.....                   | 13  |
| 2.3. Ostali postupci površinske obrade materijala ..... | 14  |
| 3. BORIRANJE .....                                      | 16  |
| 3.1. Mikrostruktura i svojstva boriranog sloja .....    | 16  |
| 3.2. Tipovi boridnih slojeva .....                      | 19  |
| 3.3. Postupci boriranja .....                           | 20  |
| 3.3.1. Boriranje u plinu .....                          | 20  |
| 3.3.2. Boriranje u kapljevitom sredstvu .....           | 21  |
| 3.3.3. Boriranje u čvrstom sredstvu .....               | 21  |
| 3.3.4. Boriranje u pasti .....                          | 23  |
| 3.3.5. Ostali postupci boriranja .....                  | 24  |
| 3.4. Postupak dubokog boriranja.....                    | 25  |
| 3.5. Materijali prikladni za boriranje .....            | 27  |
| 3.6. Naknadna obrada boriranih površina .....           | 29  |
| 3.7. Primjena boriranja.....                            | 30  |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO .....                            | 33  |
| 4.1. Priprema uzoraka .....                             | 33  |
| 4.2. Izračunavanje temperature hlađenja uzorka.....     | 34  |
| 4.3. Boriranje u čvrstom sredstvu .....                 | 35  |
| 4.4. Površinska tvrdoća .....                           | 38  |
| 4.5. Ispitivanje tvrdoće po poprečnom presjeku .....    | 40  |

|   |    |
|---|----|
| 4.6. Dubina boridnog sloja.....                             | 42 |
| 4.7. Analiza mikrostrukture .....                           | 44 |
| 4.7.1. Borirani uzorci .....                                | 44 |
| 4.7.2. Duboko borirani uzorci .....                         | 45 |
| 4.7.3. Usporedba boriranih i duboko boriranih uzoraka ..... | 47 |
| 5. ZAKLJUČAK.....   | 49 |
| 6. LITERATURA .....   | 51 |

## POPIS SLIKA

|  |    |
|--|----|
| Slika 1. Postupci modificiranja i prevlačenja površina [3] .....   | 4  |
| Slika 2. Shematski prikaz postupka cementiranja [5] .....  | 7  |
| Slika 3. Mikrostruktura nakon platiranja [2] .....   | 10 |
| Slika 4. Usporedba mikrotvrdoća difuzijskog prevlačenja sa drugim postupcima [2] .....                                   | 15 |
| Slika 5. usporedba shematskog prikaza i stvarne mikrostrukture boriranog sloja [2] .....                                 | 17 |
| Slika 6. Adhezijsko trošenje uz podmazivanje [13] .....  | 18 |
| Slika 7. Adhezijsko trošenje bez podmazivanja [13] .....   | 18 |
| Slika 8. Tipovi boridnih slojeva [13] .....  | 19 |
| Slika 9. Shematski prikaz slaganja sarže za boriranje u čvrstom sredstvu [5].....  | 22 |
| Slika 10. Ovisnost debljine boridnog sloja o vremenu boriranja [2] .....   | 23 |
| Slika 11. Pojava ljuštenja na različitim vrstama čelika [14] .....   | 26 |
| Slika 12. Usporedba trošenja poljoprivrednog alata nakon boriranja (lijevo) i nakon dubokog boriranja (desno) [14] ..... | 27 |
| Slika 13. Odnos tvrdoće tvrdog metala s obzirom na udio kobalta [13].....  | 28 |
| Slika 14. Dijagram toka tvrdoće po presjeku za različite postupke toplinske obrade [13].....                             | 29 |
| Slika 15. Mikrostruktura dobivena BORINOX postupkom [16] .....   | 31 |
| Slika 16. Tvrdoće materijala prije i nakon Borinox postupka [16].....  | 31 |
| Slika 17. Odmašćeni i izbrušeni uzorci spremni za boriranje .....  | 34 |
| Slika 18. Šaržiranje uzoraka .....   | 35 |
| Slika 19. Prikazuje peč prethodno ugrijanu na temperaturu boriranja .....  | 36 |
| Slika 20. T-t dijagram dubokog boriranja .....   | 37 |
| Slika 21. Uzorci nakon boriranja i dubokog boriranja .....   | 38 |
| Slika 22. Shematski prikaz ovisnosti površinske tvrdoće o debljini boridnog sloja .....                                  | 39 |
| Slika 23. Wolpert Tukon 2100B (INSTRON) .....  | 40 |
| Slika 24. Metalografski pripremljeni uzorci .....  | 41 |
| Slika 25. Dubina boridnog sloja kod klasičnog boriranja .....  | 41 |
| Slika 26. Dubina boridnog sloja kod dubokog boriranja .....  | 42 |
| Slika 27. Mjerenje prosječne dubine boriranja.....   | 43 |
| Slika 28. Mikrostruktura boriranih uzoraka pod povećanjem 50x (lijevo) i 200x (desno).....                               | 44 |
| Slika 29. Mikrostruktura boriranih uzoraka pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)..                                | 45 |
| Slika 30. Mikrostruktura dubokoboriranih uzoraka pod povećanjem 50x (lijevo) i 100x (desno).....                         | 45 |
| Slika 31. Mikrostruktura dubokoboriranih uzoraka pod povećanjem 200x (lijevo) i 500x (desno).....                        | 46 |
| Slika 32. Mikrostruktura boriranog (lijevo) i duboko boriranog (desno) uzorka pod istim povećanjem (200x).....           | 47 |
| Slika 33. Mikrostruktura boriranog (lijevo) i duboko boriranog (desno) uzorka u jezgri pod istim povećanjem (100x) ..... | 48 |



**POPIS TABLICA**

|  |    |
|--|----|
| Tablica 1. Parametri kaljenja [6] .....  | 6  |
| Tablica 2. Postupci i vrste materijala za naštrcavanje [2] .....                 | 11 |
| Tablica 3. Boridi i njihove mikrotvrdoće [2] .....                               | 16 |
| Tablica 4. Postupci višekomponentnog boriranja [2].....                          | 24 |
| Tablica 5. Razlike u svojstvima između FeB i Fe <sub>2</sub> B spojeva [14]..... | 25 |
| Tablica 6. Parametri boriranja i dubokog boriranja .....                         | 37 |
| Tablica 7. Površinska tvrdoća uzoraka.....                                       | 39 |
| Tablica 8. Izračun prosječne dubine boridnog sloja.....                          | 43 |

**POPIS OZNAKA**

| <b>Oznaka</b> | <b>Jedinica</b>   | <b>Opis</b>                    |
|---------------|-------------------|--------------------------------|
| <i>HV</i>     | HV                | tvrdoća po Vickersu            |
| <i>F</i>      | N                 | sila                           |
| $\rho$        | g/cm <sup>3</sup> | gustoća                        |
| $\theta$      | °C                | mjera zagrijanosti             |
| <i>V</i>      | l                 | volumen                        |
| <i>t</i>      | h                 | vrijeme                        |
| <i>U</i>      | V                 | napon                          |
| <i>c</i>      | J/kgK             | specifični toplinski kapacitet |
| <i>I</i>      | A                 | amper                          |
| <i>p</i>      | Pa                | tlak                           |

## **SAŽETAK**

Ideja ovog diplomskog rada bila je ispitati utjecaj dubokog boriranja na povećanje efektivne dubine boridnog sloja. U radu je opisana znanstveno stručna disciplina koja se bavi oplemenjivanjem površina, a naziva se inženjerstvo površina. Dvije glavne grane inženjerstva površina su modificiranje i prevlačenje površina različitim postupcima koji su također detaljno opisani. Osim toga, ovim istraživanjem obuhvaćeno je i ispitivanje površinske tvrdoće, tvrdoće po poprečnom presjeku i snimljena mikrostruktura uzoraka. Naglasak je stavljen na analizu kvalitete i dubine dobivenog boridnog sloja.

Cilj ovog rada je karakterizirati uspješnost provedenog postupka dubokog boriranja te ispitati svojstva dobivenog boridnog sloja. Korištenjem teorijskog znanja i podatak dobivenih iz provedenih eksperimenata izvedeni su zaključci koji omogućuju ocjenjivanje novog, hibridnog postupka boriranja.

Ključne riječi: inženjerstvo površina, boriranje, duboko boriranje

## **SUMMARY**

The idea of this thesis was to examine the impact of deep boriding on increasing the effective depth of the boride layer. The paper describes a scientific-professional discipline that deals with surface improvement, and is called surface engineering. The two main branches of surface engineering are the modification and coating of surfaces by various procedures which are also described in detail. In addition, this study included the examination of surface hardness, cross-sectional hardness and recorded microstructure of samples. Emphasis is placed on the analysis of the quality and depth of the obtained boride layer.

The aim of this paper is to characterize the success of the performed deep boriding procedure and to examine the properties of the obtained boride layer. Using theoretical knowledge and data obtained from the conducted experiments, conclusions were drawn that allow the evaluation of a new, hybrid boring process.

Key words: surface engineering, boriding, deep boriding

## 1. UVOD

Prilikom konstruiranja određenih proizvoda potrebno je biti upoznat s njihovim radnim uvjetima. Trošenje predstavlja jedan od tih uvjeta pogotovo kada se radi o strojnim dijelovima. Kako bi proizvod bio što otporniji na trošenje, mora biti poznato o kojoj se vrsti trošenja i o kojem osnovnom materijalu radi, kako bi se mogla odrediti potrebna toplinska obrada.

Ispravno odabranom toplinskom obradom predmeta postižu se bolja mehanička, korozijska i tribološka svojstva. Podvrgavanjem proizvoda povišenim temperaturama uz dodavanje nekog kemijskog elementa ili brzog hlađenja s tih temperatura postižu se određene modifikacije ili prevlake na površini materijala. Nedostatak ovakve obrade materijala je velika količina parametara koji mogu lako utjecati na kvalitetu obrade. Osim toga, poboljšanjem jednog svojstva dolazi do negativnog utjecaja na drugo svojstvo, primjerice, povećanjem površinske tvrdoće obratka smanjuje mu se obradljivost. U ovom radu variranjem temperatura pokušane su ostvariti veće dubine boridnog sloja u svrhu duljeg životnog vijeka proizvoda.

Produljenje životnog vijek nekog proizvoda glavni je cilj svakog inženjera, ali ne i pod svaku cijenu. Zbog toga se sve više razvijaju i istražuju nove metode i načini obrade površine. Važno je proizvoditi dovoljno kvalitetno uz prihvatljive troškove, stoga se otkrivanjem novih postupaka ne produljuje samo vijek trajanja proizvoda nego se smanjuje i njegova cijena korištenjem zamjenskih osnovnih materijala. Naime, neki skupi čelik otporan na trošenje moguće je zamijeniti jeftinijim uz prethodno provedenu toplinsku obradu. Na taj način postupci toplinske obrade postaju ekonomski isplativi, a trajnost dijelova se povećava.

Jedan od takvih postupaka toplinske obrade modificiranjem površine je i boriranje. Boriranjem se pri povišenim temperaturama u zaštitnoj atmosferi zasićenoj borom odvija proces difuzije kemijskog elementa bora u površinu materijala. Rezultat boriranja je stvaranje metalnih borida vrlo visoke tvrdoće na površini obratka što omogućuje dobra tribološka svojstva. Nedostatak koji se može javiti prilikom boriranja čelika je stvaranje dvofaznog  $\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$  sloja koji sadrži vrlo tvrdu, ali i krhku FeB fazu. Zbog toga je poželjniji monofazni  $\text{Fe}_2\text{B}$  sloj s izraženom nazubljenom granicom. Specifičnost kod postupka boriranja upravo je javljanje oštne, za druge postupke nekarakteristične, granice između boridnog sloja i osnovnog materijala. Nazubljena granica ima ulogu u prionjivosti sloja za materijal dok razlika u stupnju nazubljenosti ovisi o temperaturi, trajanju i sredstvu za boriranje. Na temelju nazubljenosti i vrsti nastalih borida u

sloju, metalografski se karakteriziraju tipovi boridnih slojeva. Provođenje postupka boriranja otežano je porastom udjela legirnih elemenata u metalu zbog otežane difuzije bora.

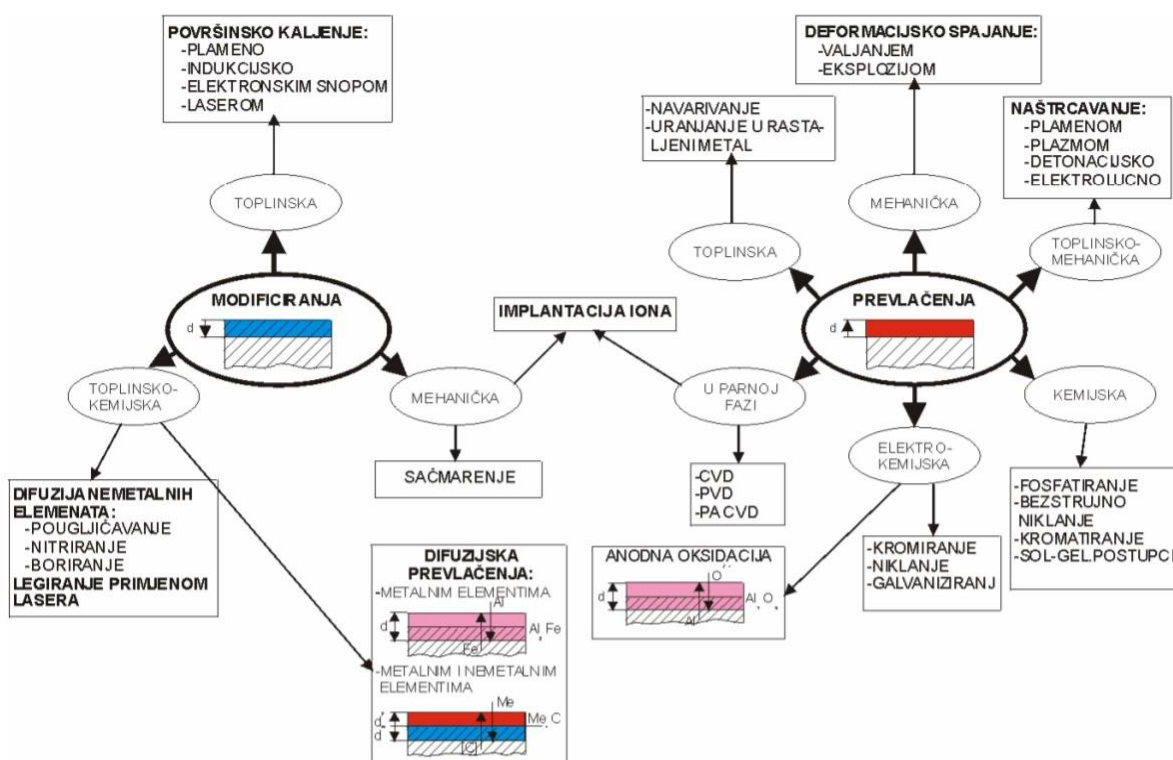
Osim klasičnog boriranja u ovom radu ispitan je i postupak dubokog boriranja. Postupak dubokog boriranja uključuje klasično boriranje nakon kojeg se provodi intervalno hlađenje i ugrijavanje obrađivanog predmeta ispod i iznad 723 °C. Navedena temperatura omogućava pretvorbu rešetke čelika iz FCC u BCC i obratno, što olakšava difundiranje bora u materijal i ostvarivanje većih debljina boridnih slojeva. Cilj ove obrade je povećanje dubine boridnih slojeva kako bi se poboljšala tribološka svojstva i produžio životni vijek proizvoda prilikom eksploatacije.

## 2. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina je znanstveno stručna disciplina koja se bavi oplemenjivanjem površina u svrhu bolje zaštite od trošenja i korozije [1]. Razvoj ove tehničke discipline, koja se još naziva i površinska obrada materijala, odvija se od 70-ih godina prošlog stoljeća te je pridonijela razvoju kvalitete različitih grana industrije. Značaj površinske obrade sve više raste zbog pronalazanja sve većeg broja postupaka koji čine bitnu razliku, kako u kvaliteti čelika, tako i u produženju životnog ciklusa gotovog proizvoda [2].

Trenje se javlja kada su dva tijela u međusobnom dodiru. Smanjenjem koeficijenta trenja smanjuje se energija potrebna za pokretanje sustava, ali i trošenje materijala. Znanstveno stručna disciplina koja se bavi trenjem i trošenjem naziva se tribologija. Cilj tribologije je istraživanje vrsta trošenja kako bi se ono što efikasnije smanjilo. Smanjenjem trošenja produžuje se vijek trajanja proizvoda, smanjuju se troškovi održavanja, poboljšava pouzdanost, povećava sigurnost, smanjuje otpad i povećava efikasnost gotovog proizvoda. Oplemenjivanjem materijala određenim postupkom površinske obrade postižu se poboljšana površinska svojstva u odnosu na osnovni materijal. Tako oplemenjena površina omogućuje zamjenu skupih materijala s onim jeftinijima pri čemu se produžuje životni ciklus i poboljšava efikasnost proizvoda zbog bolje otpornosti na trošenje i koroziju. Prednost korištenja površinske obrade jest već spomenuta razlika u cijeni, veća dostupnost jeftinijih materijala, bolja otpornost na trošenje i koroziju te bolja estetika površine [1,2].

Inženjerstvo površina odnosi se na kompletan proces od pripreme, preko obrade površine do ponašanja materijala u eksploataciji, a može se podijeliti na postupke modificiranja i prevlačenja. Modificiranje se odnosi na dobivanje površinskog sloja bez povećavanja dimenzija obratka, to jest, sloj nastaje od površine prema unutrašnjosti obratka. Prevlačenje je postupak u kojem željeni sloj nastaje na površini obratka. Navedeni postupci prikazani su na slici 1, dok se klasifikacija pojedinih postupaka temelji na različitim kemijskim i fizikalnim zakonitostima koje karakteriziraju same postupke [3].



Slika 1. Postupci modificiranja i prevlačenja površina [3]

## 2.1. Postupci modificiranja površina

Postupci modificiranja površina dijele se, s obzirom na utjecaj vanjskog djelovanja, na toplinske, mehaničke i toplinsko-kemijske. Kao što je navedeno ovaj postupak karakterizira dobivanje željene obrade difuzijom, tj. od polazne površine prema unutrašnjosti.

### 2.1.1. Mehaničko modificiranje

Mehaničkim unošenjem tlačnih napetosti u površinu materijala dolazi do pomicanja i nastajanja dislokacija u kristalnoj rešetki što čini površinu otpornijom [1].

Postupak mehaničkog modificiranja koji se služi malim kuglicama, sačmom, naziva se sačmarenje. Sačma pogađa površinu obratka i na taj način smanjuje zaostala naprezanja u materijalu, čisti i zaglađuje površinu zbog čega je čini manje otpornom na trošenje. Postupak se provodi u kontroliranim uvjetima te ima nekoliko važnih parametara. Jedan od njih je intenzitet pjeskarenja koji ovisi o brzini, tvrdoći, veličini i masi kuglice. Intenzitet je važan parametar jer, kao što je već spomenuto, kuglice prilikom bombardiranja površine u nju unose



tlačna naprezanja. U slučaju prevelikog intenziteta pjeskarenja može doći do toga da vlačna naprezanja jezgre budu veća od onih tlačnih unesenih sačmarenjem. Primjena sačmarenja javlja se kod dijelova kod kojih je potrebno povećati dinamičku izdržljivost kao što su, na primjer, zupčanici [2-4].

### 2.1.2. *Toplinsko modificiranje*

Toplinsko modificiranje temelji se na unošenju toplinske energije u površinski sloj čelika pri čemu dolazi do površinskog zakaljenja [2]. Obradom čelika, na ovaj način, na površini se dobiva martenzitna mikrostruktura koja ima povišenu tvrdoću dok jezgra obrađivanog dijela ostaje nepromijenjena. Postupak se izvodi tako da se obrađivani dio zagrijava dok površina obratka ne postigne temperaturu austenitizacije. Nakon toga se obrađivani dio nadkritično hladi u vodi ili ulju, to jest, dolazi do gašenja čelika po nadkritičnoj krivulji hlađenja kako bi se „zamrznula“ željena martenzitna mikrostruktura. Postupak kaljenja omogućuje povećanu trajnu dinamičku čvrstoću, visoku granicu puzanja, povećanu otpornost od udarnog opterećenja te veću tvrdoću površine pa samim time i povećanu otpornost na trošenje dok nepromijenjena, meka jezgra omogućuje dobru žilavost obratka [3,5].

Postupke toplinskog modificiranja dijelimo s obzirom na način unošenja toplinske energije u površinu, stoga razlikujemo [2]:

- plameno kaljenje,
- indukcijsko kaljenje,
- kaljenje elektronskim snopom i
- kaljenje laserskim snopom.

Postupci se razlikuju po načinu gašenja, kod plamenog i indukcijskog kaljenja gasi se klasično u sredstvu za gašenje dok kod kaljenja laserom i elektronskim snopom dolazi do samozakaljenja. Pojava samozakaljenja javlja se zbog kratkog vremena i malih dubina ugrijavanja pa dolazi do odvođenja topline u unutrašnjost materijala bez potrebe za gašenjem. Razlike u parametrima između vrsta kaljenja prikazane su u tablici 1[2,3].

Tablica 1. Parametri kaljenja [6]

| Postupak površinskog kaljenja | Gustoća snage, kW/cm <sup>2</sup> | Vrijeme ugrijavanja, s | Dubina zakaljene zone, mm |
|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------|
| Plameno kaljenje              | 1                                 | 10 – 100               | 2,0 – 6,0                 |
| Indukcijsko kaljenje          | 3 – 20                            | 0,5 – 10               | 0,5 – 5,0                 |
| Kaljenje laserskim snopom     | 0,5 – 5                           | 0,01 – 10              | 0,2 – 2,0                 |
| Kaljenje snopom elektrona     | 10 – 1000                         | 0,001 – 0,1            | 0,1 – 1,5                 |

Kaljenje je postupak koji uvelike ovisi o nastajanju martenzitnog sloja. Kako bi takav sloj mogao nastati potrebno je ispuniti uvjete zakaljivosti čelika [5]:

1. Postojanje  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformacije, tj. mogućnost pretvorbe ferita u austenit kako bi se gašenjem austenita postiglo dobivanje martenzita.
2. Čelik mora sadržavati dovoljan maseni udio ugljika kako bi dovoljan broj FCC rešetki otopio po 1 atom ugljika (minimalno 0,35 %C).
3. Čelik treba ugrijati u austenitno područje (monofazno ili bifazno).
4. Austenitizirani čelik treba dovoljno brzo hladiti (gasiti) kako bi se spriječila difuzija atoma ugljika iz austenitne rešetke. Zarobljeni atomi ugljika čine martenzitnu rešetku.

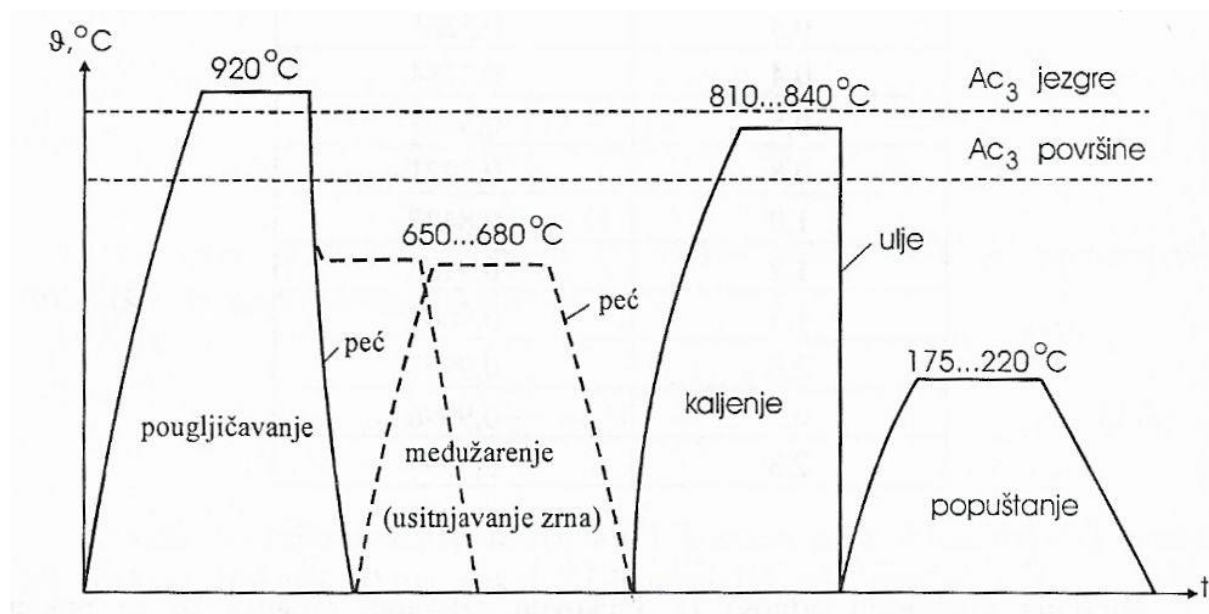
### 2.1.3. *Toplinsko kemijsko modificiranje*

U toplinsko kemijskim postupcima modificiranja površine, osim unošenja toplinske energije, unose se i željeni kemijski elementi koji mijenjaju površinska svojstva materijala. Difuzijom nemetalnih elemenata u površinu obratka dolazi do promjene mikrostrukture, a samim time i svojstava materijala. Neki od najvažnijih postupaka su [1]:

- pougljičavanje,
- nitiranje,
- boriranje i
- površinsko legiranje primjenom lasera

### 2.1.3.1. Pougličavanje

Pougličavanje se temelji na obogaćivanju površine čelika ugljikom te se najčešće provodi u sklopu cementiranja. Pomoću ovog postupka omogućuje se ostvarenje ranije spomenutih uvjeta zakaljivosti čelika. Iako se ovaj postupak smatra jednim od najstarijih postupaka toplinske obrade, ipak još uvijek je zastupljen u velikoj mjeri uz stalne inovacije. Osim razvoja samih sredstava za pougličavanje, kao što su različiti granulati, solne kupke i plinske atmosfere, tu je i razvoj senzora za kontrolu plinskih atmosfera, matematičkih modela te programa za upravljanje procesima kako bi se postigli što točniji i željeniji rezultati. Na slici 2 je shematski prikaz postupka cementiranja čiji je cilj dobivanje povišene tvrdoće i otpornosti na umor površine uz zadržavanje žilave jezgre [3].



Slika 2. Shematski prikaz postupka cementiranja [5]

Cementiranje je postupak koji se sastoji od postupka pougličavanja, kaljenja i niskotemperaturnog popuštanja. Nakon što je obradak obogaćen ugljikom te potom zakaljen u sredstvu za gašenje, potrebno je provesti postupak popuštanja. Niskotemperaturno popuštanje provodi se nakon kaljenja na temperaturama do 220 °C kako bi se snizila krhkost nastalog martenzitnog sloja. Nuspojava koja se javlja je neželjeno blago sniženje tvrdoće [5].

### 2.1.3.2. Nitriranje

Nitriranje je postupak unošenja dušika u materijal u svrhu poboljšanja svojstava materijala. Postupak obogaćivanja površinskog sloja dušikom i ugljikom moguće je provoditi istovremeno, ali se onda taj postupak naziva nitrokarburiranje. Osim kombiniranja s ugljikom, dušik je moguće dovesti u kombinaciji s kisikom ili sumporom pa se takvi postupci nazivaju nitrooksidiranje i sulfonitriranje. Razlikujemo i više postupaka nitriranja, osnovna podjela je na nitriranje u plinu, nitriranje u plazmi te nitriranje u solnoj kupci [7].

### 2.1.3.3. Boriranje

Boriranje je postupak koji će detaljno biti objašnjen u ovom radu. Postupak, također, spada pod toplinsko-kemijske postupke te se s toplinskom energijom, u ovom slučaju, unosi, to jest difundira, i kemijski element bor. Na taj način se dobiva modificirana površina čelika vrlo velike tvrdoće koja je otporna na trošenje, a posebno prema abrazijskom i adhezijskom mehanizmu trošenja [3].

Prilikom difundiranja bora u površinu obratka dolazi do stvaranja borida koji mogu biti u obliku  $\text{Fe}_2\text{B}$  ili  $\text{FeB}$  spoja.  $\text{Fe}_2\text{B}$  je poželjan i ima nešto nižu tvrdoću (1800 – 2000HV<sub>0,1</sub>) od  $\text{FeB}$  (1900 – 2100 HV<sub>0,1</sub>) koji je nepoželjan upravo zbog svoje visoke tvrdoće koja ga čini krhkim. Postupak boriranja može se provesti na željezu, ali i na raznim neželjeznim metalima kao što su Co, Ni, Mo, Ti, itd. Važni parametri boriranja su temperatura, trajanje i sredstvo koje je nositelj bora [2].

### 2.1.3.4. Površinsko legiranje primjenom lasera

Tijekom godina razvijena je primjena lasera u mnogim područjima kao što su lasersko rezanje, bušenje, zavarivanje, kaljenje pa tako i legiranje. Procesi nitriranja i pougljičavanja također spadaju u procese legiranja te je modificiranje površine tim kemijskim elementima postignuto i pomoću lasera. Svi postupci koji se koriste laserom su vrlo skupi i kompleksni. Primjena lasera kao alata za legiranje još uvijek pronalazi svoje mjesto u industriji. Prednost lasera prilikom legiranja je homogenost sloja i preciznost u smislu dubine i veličine površine legiranja koju određujemo reguliranjem parametara zračenja lasera [8].

## 2.2. Postupci prevlačenja površina

Postupci prevlačenja površina dijele se na toplinske, mehaničke, toplinsko – mehaničke, kemijske, elektrokemijske i one u parnoj fazi. Razlikuju se od modificiranja jer kod ovih postupaka dolazi do nastajanja sloja na površini obratka, to jest, dimenzija obratka se povećava.

### 2.2.1. *Toplinska prevlačenja*

Toplinski postupci prevlačenja su uranjanje u rastaljeni metal i navarivanje. Spadaju pod toplinska prevlačenja jer se primjenom topline rastaljuje metal koji potom stvara željeni sloj na površini obratka [1].

Postupak uranjanja u rastaljeni metal naziva se još i vruće uranjanje te se koristi kada je nužno postići deblju prevlaku. Uloga samih prevlaka je uglavnom zaštita od korozije i postojanost prema kemijskom djelovanju, a može biti i u svrhu električne otpornosti, tvrdoće ili dekorativnosti. Postupak se odvija tako da se metalni predmeti uranjaju u otopinu rastaljenog metala te se nakon izranjanja na površini obratka stvara skrućeni sloj. Kako bi postupak bio uspješan, potrebno je ispuniti dva uvjeta:

- obradak mora imati znatno višu temperaturu tališta od metala u koji se uranja te
- mora postojati mogućnost međusobnog legiranja između metalne prevlake i obrađivanog metala (nastajanjem kristala mješanaca, intermetalnih spojeva ili međusobnim otapanjem).

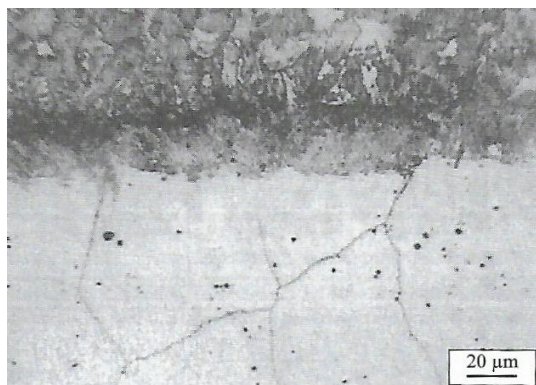
Ispunjenjem drugog uvjeta između površine, koja je od materijala od kojeg je metalna prevlaka, i osnovnog metala nastaje međusloj. Međusloj se sastoji od metala osnovnog materijala i metala prevlake, dok udio metala prevlake opada s udaljenošću od površine obratka. Međusloj ima bitnu ulogu tako što omogućuje dobru povezanost prevlake s osnovnim materijalom. Metali koji se nanose vrućim uranjanjem i tvore prevlake su cin, kositar, antimon, olovo, Pb-legura, Al-legura, itd., a najčešće se prevlače ugljični čelici i lijevana željeza [1,2].

Navarivanje je drugi postupak toplinskog prevlačenja u kojem se dodatni materijal nanosi na osnovni materijal zbog istrošenosti ili radi poboljšanja površine na alatu. Postupak se koristi i kod novih dijelova zbog postizanja otpornosti na koroziju, više tvrdoće ili lijepog izgleda te se često zamjenjuje sa zavarivanjem prilikom kojeg se pomoću dodatnog materijala spajaju dva osnovna materijala te se bitno razlikuje od navarivanja. Prilikom navarivanja između osnovnog materijala i navarenog sloja postiže se čvrsta veza koja može biti kompromitirana naprezanjima

i mikrostrukturnim promjenama stoga se nakon navarivanja provodi postupak žarenja. Svaki dodatni materijal koji se navaruje ima svoja svojstva, pa se stoga, obzirom na zahtjeve, odabiru i materijali koji se navaruju. U slučaju povećane otpornosti na trošenje koriste se dodatni materijali s visokim udjelom karbida dok se pri povećanoj otpornosti na koroziju koristi čisti nikal ili Cr-Ni čelici [2].

### 2.2.2. *Mehanička prevlačenja*

Mehanička obrada pri kojoj dolazi do plastične deformacije obrađivanog materijala naziva se platiranje. Pod visokim tlakom dolazi do tečenja osnovnog materijala i materijala metalne prevlake te se na taj način dobivaju platirani materijali ili bimetalni. Postupak deformiranja provodi se tako da se osnovni materijal i prevlaka prethodno ugriju, a nakon toga provlače kroz valjke pomoću kojih se slojevi međusobno zavare. Slika 3 prikazuje mikrostrukturu nakon platiranja.



**Slika 3. Mikrostruktura nakon platiranja [2]**

Postoji više postupaka platiranja, a neki od njih su obično platiranje, eksplozijsko platiranje i platiranje praškom. Obično platiranje provodi se valjanjem, a na taj način prevlače se limovi, trake, cijevi, itd. Eksplozijsko platiranje provodi se montažom eksploziva s gornje strane materijala za platiranje dok se s donje strane nalazi osnovni materijal. Prilikom detonacije, udarno djelovanje platira osnovni materijal, a čvrstoća prijanjanja materijala veća je od vlačne čvrstoće slabijeg materijala u bimetalu. Prednost ovog postupka naspram običnog platiranja jest što ne može doći do oksidacije jer nema zagrijavanja metala. Platiranje praškom ovisi o promotoru čija je uloga da nagriže površinu osnovnog materijala i metalnog praška. Utiskivanjem metalnog praška u tako pripremljenu površinu osnovnog materijala, on se deformira te se stvaraju srašćene pločice [2].

### 2.2.3. Toplinsko-mehaničko prevlačenje

Naštrcavanjem se, pomoću mehaničkog udara, nanose rastaljene kapljice metala na površinu obrađivanog predmeta. Prednost ovog postupka je što se mogu koristiti svi metali i nemetali koji se taljenjem ne raspadaju dok osnovni materijal može biti i drvo, beton, keramika ili staklo. Razlikuju se od navarivanja jer su nanoseni slojevi tanji i jednolike debljine. Naštrcavanje, koje se još naziva i vruće prskanje, može se koristiti za povećanje otpornosti na trošenje, otpornosti na kemijsko djelovanje, otpornosti na visoke temperature, ali i za reparaturu raznih proizvoda. Nedostatak je moguće javljanje poroznosti samog sloja, no prijanjanje se može poboljšati zagrijavanjem podloge i prethodnom obradom površine (poželjna mikrohrapavost). Razlikujemo postupke naštrcavanja, tablica 2 prikazuje postupke, materijale za naštrcavanje te u kojem obliku oni dolaze [2].

Tablica 2. Postupci i vrste materijala za naštrcavanje [2]

| Postupak   | Materijal za naštrcavanje      | Oblik materijala za naštrcavanje |
|--|--------------------------------|----------------------------------|
| <b>Plinsko naštrcavanje stlačenim zrakom</b>           | plastika, Zn, Al               | prašak, pasta, suspenzija        |
| <b>Plinsko naštrcavanje kisikom</b>                    | Ni, Cr, B, Si, keramika        | prašak                           |
| <b>Plinsko naštrcavanje kisikom i stlačenim zrakom</b> | metali, keramika               | žica, prašak                     |
| <b>Elektrolučno naštrcavanje</b>                       | metali                         | žica                             |
| <b>Naštrcavanje plazmom</b>                            | metali, tvrdi metali, keramika | žica, prašak                     |
| <b>Indukcijsko naštrcavanje stlačenim zrakom</b>       | metali                         | žica                             |
| <b>Elektrootporno naštrcavanje stlačenim zrakom</b>    | metali                         | talina                           |
| <b>Naštrcavanje eksplozijom</b>                        | tvrdi metali, keramika         | prašak, granule                  |
| <b>Naštrcavanje kondenzatorskim izbijanjem</b>         | metali                         | tanka žica                       |

#### 2.2.4. *Kemijsko prevlačenje*

Odnosi se na više različitih postupaka koji se koriste kako bi se poboljšala svojstva otpornosti na koroziju te na kemijsko djelovanje. Postupci kojima se provodi kemijsko prevlačenje su fosfatiranje, bezstrujno niklanje, kromatiranje i sol-gel postupci [3].

Bezstrujno niklanje provodi se bez narinute električne struje, a depozicija metala ostvaruje se pomoću reducirajućeg sredstva koje se uvodi u kupku pa na površini obratka dolazi do autokatalitičke reakcije. Nastala prevlaka ravnomjerne je debljine, homogena i sastoji se od nodula jednake veličine. Žarenjem se postižu tvrdoće od 700HV do 1000HV što čini ove prevlake otporne i na trošenje [2].

Fosfatiranjem se obrađuju ugljični čelici, cink, aluminij i magnezij. Prevlaka od netopljivih kristala fosfata nastaje na površini čelika kao posljedica kemijskih reakcija između metala i elektrolita. Koristi se radi povećanja otpornosti na atmosfersku koroziju, olakšanja plastične prerade metala ili kao predobradba za bojanje i lakiranje [2].

Kromatiranjem se nanose kromove prevlake koje nastaju kemijskim reakcijama između metala i kromatskih soli ili kiselina. Obradak se uroni ili popršće s otopinom, a ona potom otapa površinu metala prilikom čega nastaju prevlake koje se sastoje od kromata i dikromata. Nakon provedbe postupka obradak se ispiri i suši grijanjem na temperaturu od 70 °C. Prevlake su mekane i žilave te imaju dobru adhezivnost što ih čini pogodnim za bojanje. Koriste se i kao zaštita u morskim uvjetima i uvjetima visoke vlažnosti, a zaštitna svojstva im rastu proporcijonalno s debljinom prevlake [2].

Sol-gel postupkom mogu se dobiti homogeni anorganski metalni oksidi željene tvrdoće, kemijske otpornosti, optičke prozirnosti i toplinske otpornosti. Razlikujemo koloidnu otopinu (sol) u kojoj su čestice otopljene u tekućini i koloidnu suspenziju (gel) u kojoj je tekućina raspršena u čvrstoj tvari. Postupak se provodi tako da se željeni spoj otopi u organskom otapalu nakon čega dolazi do polimerizacije i stvaranja gela, potom se provodi sušenje i toplinska obrada. Prednost obrade sol-gel postupkom je dobivanje jednolike debljine slojeva, niska temperatura postupka, niska cijena i mogućnost prevlačenja glatkih površina. Tehnike prevlačenja su uranjanje, naštrcavanje, izlivanje, rotiranje i kapilarno prevlačenje [9].



### 2.2.5. *Elektrokemijsko prevlačenje*

Galvaniziranjem se uz pomoć električne struje nanosi metalna prevlaka čija je glavna uloga zaštita od korozije. Osim toga, galvaniziranje se može provoditi i zbog povišene otpornosti na trošenje i dekorativnog izgleda, što je slučaj kod kromovih prevlaka. U postupku galvanizacije obradak (katoda) se spaja na negativan pol istosmjerne struje, a metal od kojeg nastaje metalna prevlaka (anoda) spaja se na pozitivan pol. Anoda i katoda potom se uranjaju u elektrolit koji zatvara strujni krug i počinje proces otapanja anode i nanošenja metalne prevlake. Ovisno o zahtjevima u eksploataciji i svojstvima prevlaka, koriste se prevlake nikla, cinka, kadmija, kroma, kositra, olova, bakra i aluminijska. Najzastupljeniji su postupci niklanja i kromiranja upravo zbog svojih antikorozivnih svojstava [2,3].

### 2.2.6. *Prevlačenje u parnoj fazi*

Kod postupaka prevlačenja u parnoj fazi, kako i samo ime govori, materijal kojim se prevlači površina obratka prolazi kroz parnu fazu nakon koje se taloži na površinu. Razlikujemo fizikalno taloženje iz parne faze (PVD postupak), kemijsko taloženje iz parne faze (CVD postupak) te plazmom aktivirano kemijsko taloženje iz parne faze (PA CVD postupak) [1].

PVD postupak, eng. *physical vapour deposition*, fizikalnim načinom deponira materijal na površinu obratka. Postupak se odvija na temperaturi od oko 500 °C što znači da ne dolazi do faznih transformacija čelika. Materijal za prevlačenje se prvo razgrađuje na atome ili molekule u fazi isparavanja, to jest, prevodi se u plinovito stanje. Potom se atomi ili molekule transportiraju kroz vakuum do osnovnog materijala, uz dodavanje reakcijskog plina. U slučaju da je materijal za prevlačenje titan, a reakcijski plin dušik, na površini obratka deponirat će se zlatno-žuti spoj titanova nitrida (TiN). Prednost PVD postupka su niske temperature koje omogućuju obradu brzoreznih čelika, alatnih čelika, poboljšanih čelika i drugih koji su prethodno kaljeni i popušteni iznad 500 °C te obrađeni na konačnu dimenziju. Postupci se primjenjuju zbog povišenja trajnosti alata do deset puta kada se prevlače tribološkim prevlakama [3,5].

CVD postupak, eng. *chemical vapour deposition*, kemijskim putem nanosi slojeve na površinu obratka. Provodi se na temperaturama od 800 °C do 1000 °C pa je nakon CVD potrebno provesti, za određeni čelik, odgovarajuću toplinsku obradu. Postupak se temelji na velikom broju kemijskih reakcija koje se odvijaju u plinovitoj fazi, ali i onih koje se odvijaju u blizini

zagrijane površine obratka. Nakon uspostavljanja čvrstog sloja na površini dolazi i do difuzije atoma u površinu obratka. Postupak se koristi uglavnom za sinterirane tvrde metala čija se prethodna obrada odvija na višoj temperaturi. U slučaju korištenja za, primjerice, alatne čelike dolazi do poteškoća zbog potrebe naknadnog kaljenja osnovnog materijala koji se nalazi ispod prevlake [3,5].

PA CVD postupak, eng. *plasma assisted chemical vapour deposition*, koristi plazmu za ionizaciju i disocijaciju plinova te za zagrijavanje materijala obratka i aktivaciju kemijskih reakcija. Prednost je što se postupak provodi na temperaturama nižim od CVD postupka, to jest, na oko 500 °C pa stoga nije potrebna naknadna toplinska obrada. Pomoću tlaka ispod 1,3 kPa i električne energije visokog napona dolazi do disocijacije plina i stvara se plazma koja se sastoji od elektrona, iona i elektronski pobuđenih vrsta. Plazmom potpomognut CVD postupak omogućuje dobivanje prevlaka kao što su nitridne prevlake i DLC prevlake (dijamantu slične prevlake) koje je teško dobiti CVD ili PVD postupkom. Nedostatak postupka je otežano nanošenje čistih prevlaka, skupi vakumski sustavi i reaktori za dobivanje i održavanje plazme [2,3,5].

### 2.3. Ostali postupci površinske obrade materijala

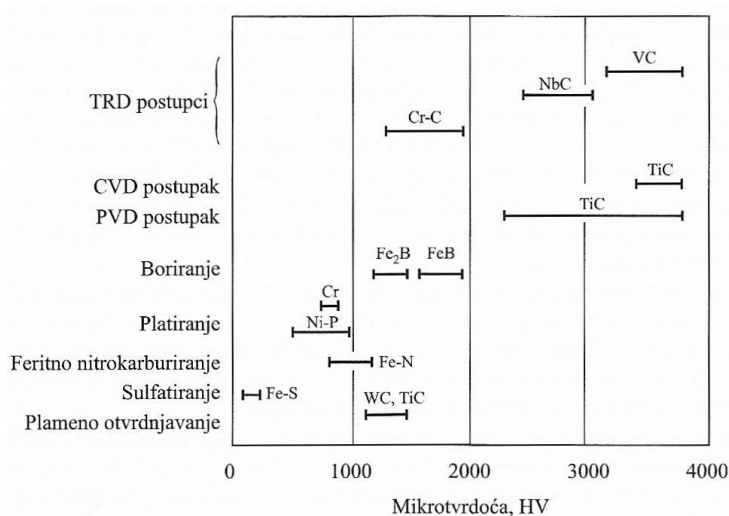
Osim navedenih postupaka postoje i oni postupci koji se ne mogu bez iznimke svrstati u postupke modificiranja ili prevlačenja površine zbog toga što imaju svojstva obiju skupina. To su postupci ionske implantacije, anodne oksidacije i difuzijskog prevlačenja [3].

Ionska implantacija provodi se izlaganjem površine čelika snopu iona. Ioni se kreću kroz vakuum te zbog električnog polja ubrzavaju i dobivaju veliku kinetičku energiju. Zabijanjem iona u površinu čelika dolazi do njihove implantacije u dubinu od 0,01 μm do 1 μm. Razlikujem više različitih tehnologija ionske implantacije od klasičnih do mješovitih u kojim se ionska implantacija kombinira s drugim postupcima kao što su PVD ili ionski spatering. Svojstva takvih slojeva su poboljšana otpornost na trošenje i umor, povećanje mikrotvrdoće i duktilnosti te povećanje otpornosti na koroziju [2,3].

Anodna oksidacija je postupak u kojem dolazi do oksidacije površine obratka i stvaranja oksida. Postupak se provodi uranjanjem anode i katode, koje su pod naponom, u neku oksidirajuću kiselinu s ciljem dobivanja slojeva velike otpornosti na koroziju i trošenje. Primjer metala na kojem se provodi anodna oksidacija je aluminij i njegove legure. Naime, aluminij oksidira i na zraku, ali nastali oksidni sloj debljine od samo nekoliko desetaka nanometara pretanak je kako

bi omogućio otpornost na trošenje stoga se oksidacijom aluminijska u kiselinama, kao što su sumporna, oksalna i fosforna formira sloj debljine od nekoliko desetaka mikrometara. Nastali film je porozan s nanometarskim porama čije su građevne jedinice heksagonalne rešetke. Anodnu oksidaciju moguće je provesti i na drugim metalima kao što su titan i magnezij kod kojih, također, dolazi do povećanja tvrdoće, a samim time i otpornosti na trošenje. Anodna oksidacija titana specifična je zbog javljanja obojenja sloja ovisno o parametrima postupka. Sloj može biti različitih obojenja (zelene, žute, plave, crvene, itd.) što predstavlja važno estetsko svojstvo. Obojenje također omogućuje lakše određivanje i same debljine oksidnog sloja [10-12].

Kod difuzijskog prevlačenja dolazi do difuzije metalnih elemenata u osnovni metalni materijal pri čemu se osnovni materijal troši u korist stvaranja sloja intermetalnog spoja na površini. Proces može istovremeno zasićivati površinu nekog metala i s dva elementa, a takvi se postupci nazivaju dupleks postupcima (npr. kromiranje i aluminiranje). Osim difuzije metalnih elemenata, moguća je i difuzija nemetala koji sa karbidotvorcima, kao što su Cr, V, Nb, W ili Ti, stvaraju karbidne slojeve vrlo visoke tvrdoće. Nedostatak ovog postupka, osim što se odvija na visokim temperaturama (oko 1000 °C), javlja se zbog osiromašenja obrađivanog čelika ugljikom. Pojava razugljichenja otklonjena je postupkom prethodnog pougljicavanja. Osim ugljika, nemetali kao što su dušik i bor također mogu sudjelovati u procesu difuzijskog prevlačenja stoga je takve obratke potrebno prethodno nitrirati ili borirati. Još jedan nedostatak tvrdih karbidnih slojeva je niska otpornost na umor površine. Slika 4 prikazuje usporedbu mikrotvrdoća površinskih slojeva dobivenih difuzijskim prevlačenjem u odnosu na druge postupke [2,3].



**Slika 4. Usporedba mikrotvrdoća difuzijskog prevlačenja sa drugim postupcima [2]**

### 3. BORIRANJE

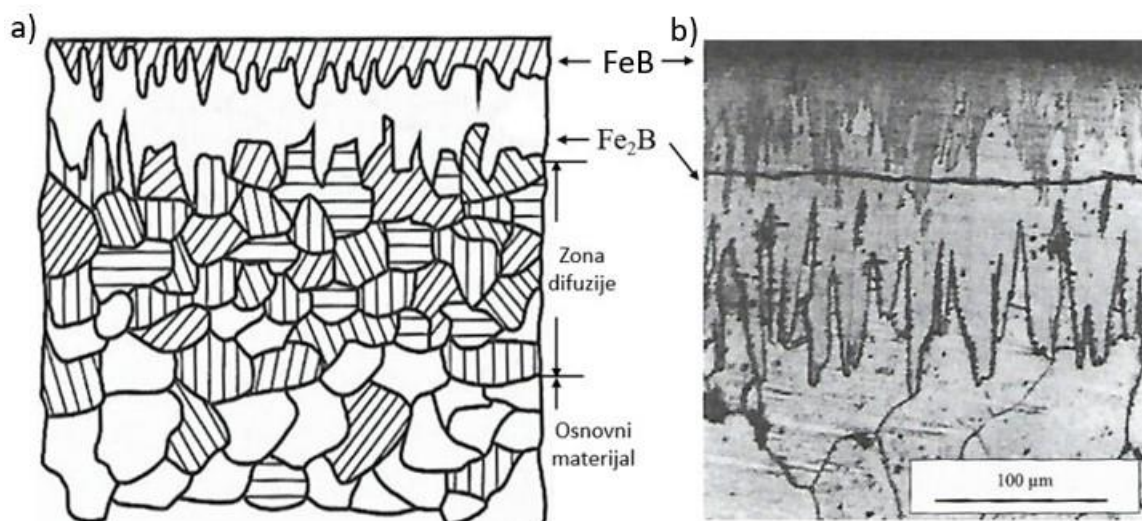
Boriranje je toplinsko-kemijski postupak koji se odvija pri temperaturama od 800 do 1000 °C pri čemu u površinu čelika difundira kemijski element bor. Bor koji je difundirao u metal reagira s atomima metala stvarajući tako boride kao što su npr. željezni boridi FeB i Fe<sub>2</sub>B. Postupak se prvenstveno provodi u svrhu stvaranja modificirane površine koja ima bolju otpornost na trošenje. Primjeri nekih boridnih karbida i njihovih mikrotvrdoća nalaze se u tablici 3 [2,9].

**Tablica 3. Boridi i njihove mikrotvrdoće [2]**

| Supstrat | Faza u boridnom sloju          | Mikrotvrdoća, HV |
|----------|--------------------------------|------------------|
| Fe       | FeB                            | 1900 – 2100      |
|          | Fe <sub>2</sub> B              | 1800 – 2000      |
| Co       | Co <sub>2</sub> B              | 1500 – 1600      |
|          | Co <sub>3</sub> B              | 700 – 800        |
| Ni       | Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> | 1600             |
|          | Ni <sub>2</sub> B              | 1500             |
|          | Ni <sub>3</sub> B              | 900              |
| W        | W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>  | 2660             |
| Ti       | TiB                            | 2500             |
| Re       | ReB                            | 2700 – 2900      |

#### 3.1. Mikrostruktura i svojstva boriranog sloja

Difuzija bora pri visokim temperaturama odvija se u vremenu od 1 do 12 sati, ovisno o sredstvu u kojem se borira i materijalu koji se borira. Borirati je moguće metale na bazi željeza, neželjezne metale ili cermet materijale. Ovisno o parametrima postupka površina materijala pridobiva neke karakteristične zone, kao što su zona spojeva i difuzijska zona. Najčešće je boriranje željeznih metala stoga će ono nadalje, u ovom radu, biti uzeto za primjer. Slika 5. a) shematski prikazuje nastale karakteristične zone dok slika 5. b) prikazuje stvarnu sliku mikrostrukture boridnog sloja. Na slici 5. a) FeB i Fe<sub>2</sub>B tvore zonu spojeva koja može biti od 20 do 500 μm dok difuzijska zona može biti i do 1 mm.

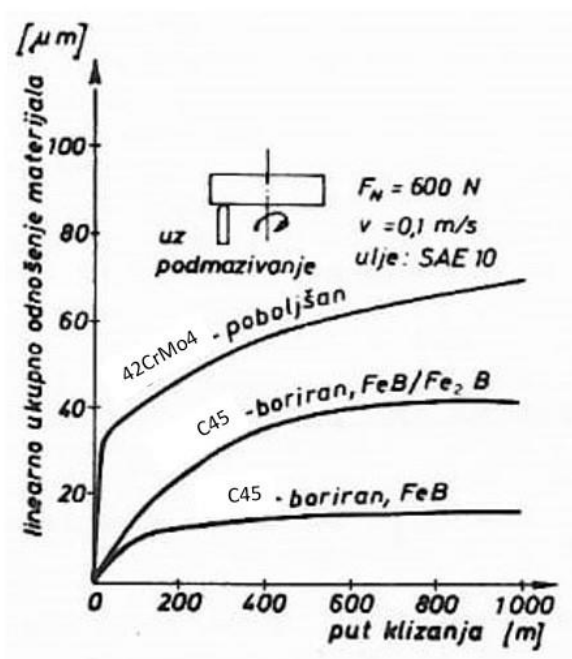


Slika 5. usporedba shematskog prikaza i stvarne mikrostrukture boriranog sloja [2]

Iako je sloj FeB nešto veće tvrdoće, od 1900 do 2100 HV<sub>0,1</sub>, nego sloj Fe<sub>2</sub>B, čija je tvrdoća od 1800 do 2000 HV<sub>0,1</sub>, ipak ga se nastoji izbjeći. Razlozi izbjegavanja FeB karbidnog sloja su:

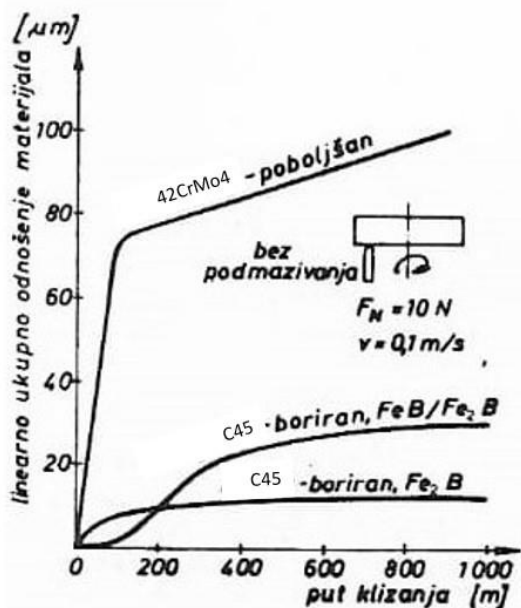
- veća krhkost FeB sloja,
- stvaranje napetosti između slojeva FeB i Fe<sub>2</sub>B, sloj FeB napregnut je vlačno dok je sloj Fe<sub>2</sub>B napregnut tlačno te
- velika razlika u koeficijentima toplinske dilatacije tih dvaju slojeva.

Tvrdoća nekog sloja nije jedino mjerilo za određivanje triboloških svojstava nekog materijala, ali zbog postizanja jako visokih tvrdoća primjenom boriranja može se zaključiti da će takvi slojevi sigurno biti otporni prema abrazijskom trošenju. Osim prema abrazijskom, boridni slojevi imaju povećanu otpornost i kada govorimo o adhezijskom trošenju kod kojeg jedan materijal klizi po drugom pri čemu dolazi do hladnog zavarivanja površinskih izbočina. Nakon što se klizanje nastavi, zavar se otkida ili ostaje nalijepljen na jednoj od kliznih površina [1]. Slika 6 prikazuje graf trošenja pri klizanju uz podmazivanje. Razlikujemo poboljšani čelik, borirani s dobivenim polifaznim slojem i borirani s dobivenim monofaznim slojem. Može se ustanoviti da borirani čelik s monofaznim slojem ima najbolju otpornost na adhezijsko trošenje. [9,13].



Slika 6. Adhezijsko trošenje uz podmazivanje [13]

Slika 7 prikazuje ista tri čelika kao i slika 6, no u ovom slučaju ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje nije korišteno podmazivanje. Važno je primijetiti vrlo dobru otpornost na trošenje kod boridnih slojeva i bez podmazivanja. Ovakva karakteristika vrlo je bitna u razvoju tehnologije zbog težnje za sve manjim korištenjem podmazivanja kako zbog smanjenja održavanja pogona tako i radi zaštite okoliša [9,13].



Slika 7. Adhezijsko trošenje bez podmazivanja [13]

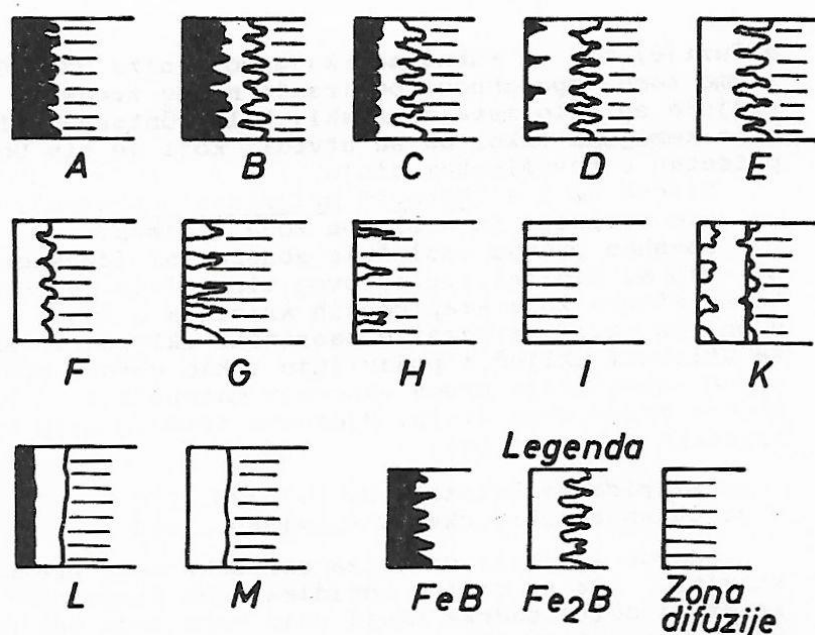
Osim tvrdoće i otpornosti na trošenje, prilikom boriranja može doći i do povećanja dinamičke izdržljivosti. Ono se javlja kod tanjih boridnih slojeva debljine od 40 do 50  $\mu\text{m}$ . Kod dobivanja debljih slojeva dinamička izdržljivost ne raste dok dobivanje tanjih slojeva može čak i negativno utjecat na dinamičku izdržljivost [9,13].

Zaštita od korozije nije primarni cilj boriranja, iako se kod nelegiranih i niskolegiranih čelika javlja blago povećanje otpornosti na korozijsko djelovanje. Nasuprot tome, kod Cr-Ni čelika dolazi do negativnog utjecaja na korozijsku otpornost. Ona se javlja smanjenjem Cr u temeljnoj masi zbog stvaranja kromovih karbida stoga on ne može više djelovati pasivizirajuće [9,13].

### 3.2. Tipovi boridnih slojeva

Kod boriranja se ne javlja problem s vezanjem boridnog sloja na površinu obratka jer je postupak difuzijski. Utjecaj na morfologiju, fazni sastav, rast i debljinu sloja ima osnovni materijal, njegovi legirajući elementi i sredstvo za boriranje. Glavna podjela boridnih spojeva je na dvofazne, koji imaju površinski krhki FeB sloj u kombinaciji sa  $\text{Fe}_2\text{B}$  slojem koji se nalazi ispod njega, i monofazne  $\text{Fe}_2\text{B}$  slojeve, koji su dovoljno tvrdi bez svojstva krhkosti. Ispod boridnog sloja nalazi se difuzijska zona u kojoj se bor otapa u feritu što dovodi do očvršćivanja ferita i povećanja ranije spomenute dinamičke izdržljivosti [2].

Slika 8 prikazuje klasifikaciju različitih tipova boridnih slojeva koja služi za lakše opisivanje nastale zone spojeva.



Slika 8. Tipovi boridnih slojeva [13]

Prikazani su tipovi: A – jednofazni FeB sloj, B i C – dvofazni FeB/Fe<sub>2</sub>B sloj (kod C je FeB sloj tanji), D – dvofazni sloj s pojedinačnim FeB zubima, E – jednofazni Fe<sub>2</sub>B sloj jako nazubljen, F – jednofazni Fe<sub>2</sub>B sloj manje nazubljen, G – jednofazni Fe<sub>2</sub>B sloj s pojedinačnim zubima (nezatvoren), H – jednofazni Fe<sub>2</sub>B sloj s jako rijetkim zubima, I – samo difuzijska zona, K – nepravilan sloj, L – dvofazni FeB/Fe<sub>2</sub>B sloj nenazubljen, M – jednofazni Fe<sub>2</sub>B sloj nenazubljen. Shema tipova slojeva prikazuje ispravno i neispravno nastale slojeve. Tipovi E, F, M i eventualno D primjeri su ispravnih slojeva. Sloj tipa E javlja se kod niskougličnih nelegiranih čelika, tip F kod visokougličnih, niskolegiranih i srednjelegiranih čelika, a tip M kod visokolegiranih čelika [2,13].

### 3.3. Postupci boriranja

Razlikujemo više različitih postupaka boriranja obzirom na sredstvo u kojem se proces provodi. Sredstva mogu biti u bilo kojem agregatnom stanju: plinovitom, kapljevitom ili čvrstom. Danas se boriranje najčešće provodi pomoću granulata, praha ili paste [5].

#### 3.3.1. Boriranje u plinu

Postupak boriranja u plinskom mediju provodi se na temperaturama od 700 do 950 °C. Obradak se ugrijava indukcijski ili u cijevnoj peći, a potom preko njega struji plin. Boriranje u plinu provodi se u: smjesi diborana i vodika, smjesi borovih halida, dušika i vodika ili organskim spojevima sa borom. Kod boriranja diboranom javlja se visoka toksičnost i eksplozivnost zbog njegove prirode dok se pri boriranju organskim spojevima, uz boride, javljaju i karbidi. Nedostatak boriranja pomoću halida, kao što su BBr<sub>3</sub> i BF<sub>3</sub>, su burne reakcije s vodom, visoke temperature redukcije i javljanje dima tijekom procesa. Također se, kod postupka plinskog boriranja, javlja stvaranje novih produkata od borovih halogenida koji se ugrađuju u slojeve što nepovoljno utječe na svojstva boridnih slojeva.

Jedini prihvatljiv izbor za plinsko boriranje je mješavina BCl<sub>3</sub> s vodikom ili vodikom i dušikom. Prilikom upotrebe ove plinske smjese, pri određenim parametrima, dobivaju se slojevi od 120 do 150 μm s minimalnim udjelom FeB faze. Prednost postupka je što nije potrebno naknadno čišćenje, moguće je precizno podešavanje temperature te je omogućen jednoličan transport difundiranih elemenata zbog miješanja plina [2,5].



### 3.3.2. *Boriranje u kapljevitom sredstvu*

Postupak boriranja u kapljevitim sredstvima provodi se u solnim kupkama s elektrolizom, solnim kupkama bez elektrolize i vodenim otopinama s indukcijskim ugrijavanjem [5]. Boriranje u solnim kupkama s elektrolizom provodi se na temperaturi od 940 °C u trajanju od 4 sata. Važni parametri su sastav kupke, za koji se uglavnom koristi talina boraksa ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), i gustoća struje, koja je najčešće oko 0,15 A/cm<sup>2</sup>. Boraks se u rastaljenoj talini raspada prema jednadžbi (1), a potom natrij reagira s anhidridom borne kiseline pri čemu se oslobađa bor što je vidljivo iz jednadžbe (2) [2].



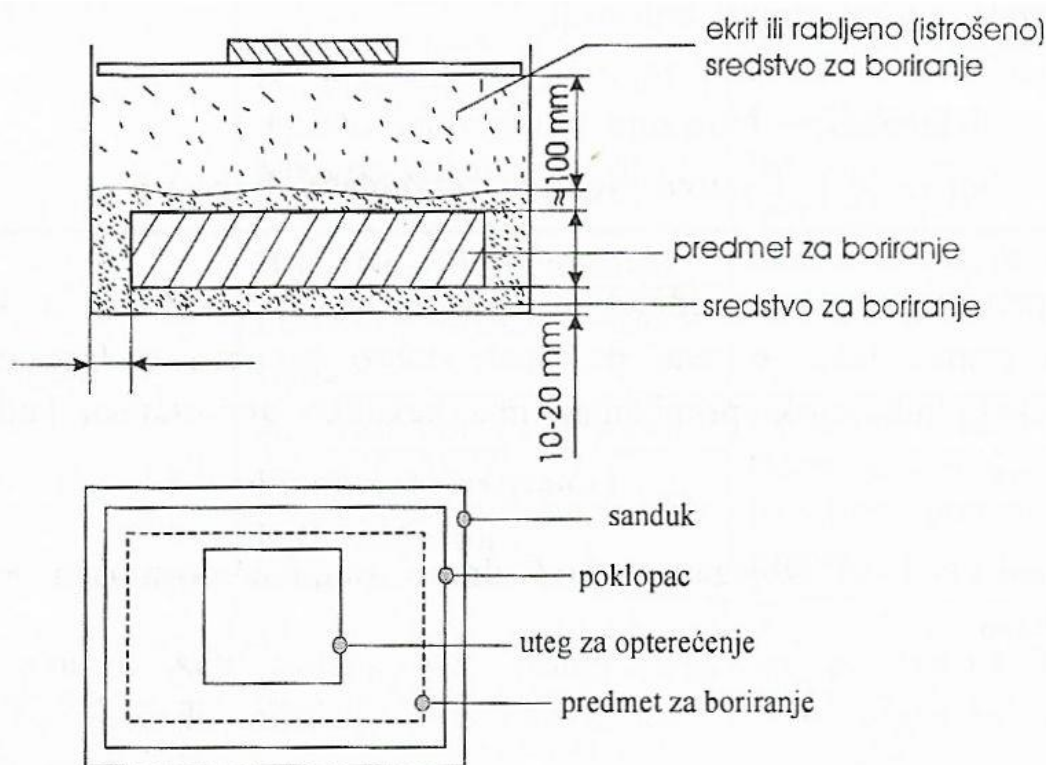
Osim same taline boraksa, koriste se i kombinacije boraksa s natrijevim kloridom (NaCl) ili anhidridom borne kiseline ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Osim toga, moguće je i boriranje elektrolizom bez bora u solnoj kupci već se anoda izrađuje od nekog borovog spoja, a solna kupka sadrži boričnu kiselinu ( $\text{HBO}_2$ ) i natrijev fluorid (NaF). Kada se radi o sastavu kupke koja sadrži bor, tada se kao anoda koristi grafitni štapić ili platina dok se kao katoda uvijek koristi obradak. Prilikom provođenja postupka dolazi do efekta električnog zasjenjenja, to jest, na dijelu obratka okrenutom prema anodi stvaraju se deblji slojevi pa je zbog toga potrebno rotirati predmet tijekom boriranja. Nejednolika debljina sloja također se povećava s povećavanjem gustoće struje, stoga je ona regulirana na ispitanu optimalnu gustoću.

Boriranje u kapljevitim sredstvima, bez obzira na vrstu postupka, ima brojne nedostatke kao što su vrlo visoka viskoznost solne kupke, prijanjanje skrutnute soli na obrađivane predmete, dugotrajnost, javljanje zasjenjenja, korozija čeličnih i keramičkih kada za solne kupke. Osim navedenog, provođenje ovog postupka onečišćuje okoliš te su zbog toga visoki troškovi održavanja i čišćenja kupki [2,13].

### 3.3.3. *Boriranje u čvrstom sredstvu*

Čvrsto sredstvo predstavljaju prašak ili granulat čiji je sastav, to jest, nositelj bora: boraks, borov karbid, ferobor ili amorfn bor. Postupak se provodi u klasičnoj komornoj peći pri temperaturama od 800 do 1000 °C. Postupak boriranja u čvrstom sredstvu najčešće se koristi

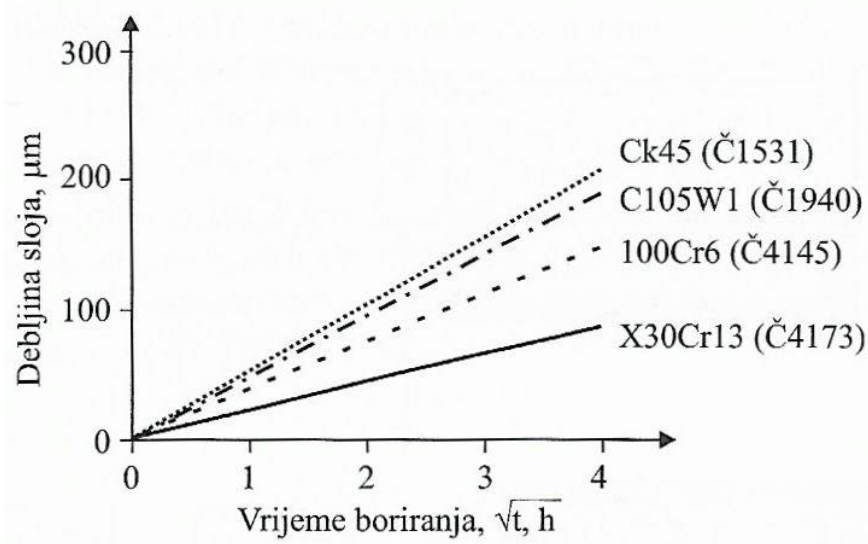
zbog jednostavnog vođenja procesa, velike sigurnosti, relativno niskih troškova opreme i sredstva te mogućnosti promjene sastava smjese. Nedostatak amornog bora je visoka cijena, a kod ferobora se često javljaju nečistoće zbog čega se najčešće koristi borov karbid čiji je trgovački naziv EKABOR. Prije provođenja postupka boriranja obradak je potrebno obraditi na traženu dimenziju i kvalitetu površine jer naknadno brušenje boriranih predmeta nije jednostavno. Kod nekih čeličnih proizvoda provodi se i žarenje za redukciju naprezanja te odmašćivanje. Šarža se sastoji od kutije ili sanduka za boriranje u koji se stavlja granulat koji u potpunosti mora odvojiti obradak od stijenki kutije. Kutija se popunjava do vrha s rabljenim sredstvom za boriranje te se na njega stavlja poklopac i uteg. Složena šarža se potom stavlja u ranije ugrijanu peć, a vrijeme trajanja boriranja i temperatura peći određuju se obzirom na vrstu čelika i traženu dubinu boridnog sloja. Slika 9 prikazuje postupak slaganja šarže za boriranje [2,5].



**Slika 9. Shematski prikaz slaganja šarže za boriranje u čvrstom sredstvu [5]**

Nakon što je postupak boriranja završen, kutija s obradkom hladi se na zraku, a obradak se vadi tek kada je potpuno ohlađen. Obradeni predmeti se, uglavnom, naknadno toplinski ne obrađuju. Smjesa za boriranje, osim npr. borovog karbida, u sebi sadrži i aktivator, kao što je kalijev

fluorborid koji onemogućuje nastanak krhkog FeB spoja, to jest, omogućuje dobivanje ranije spomenutih ispravnih tipova boridnih slojeva. Tijekom postupka boriranja također je potrebno održavati zaštitnu atmosferu od čistog argona, dušika ili njihove smjese sve do hlađenja ispod temperature od oko 300 °C kako ne bi došlo do oksidacije obratka. Debljina boridnog sloja, odnosno dubina otvrdnutog sloja, definirana je kao udaljenost od površine do prosječne nazubljenosti, a ovisi o vrsti materijala, vrsti granulata, temperaturi i vremenu boriranja. Slika 10 prikazuje ovisnost rasta debljine boridnog sloja o vremenu boriranja. Iz dijagrama se može zaključiti da je debljina sloja veća što je vrijeme boriranja duže. Vrijeme boriranja je također ograničeno zbog mogućnosti stvaranja neželjenog FeB sloja. Može se zaključiti i da je debljina boridnog sloja manja što je veći udio legirnih elemenata u čeliku [2,13].



Slika 10. Ovisnost debljine boridnog sloja o vremenu boriranja [2]

Ovisno o primjeni sloja određuje se potrebna dubina boriranja. Kod adhezijskog trošenja nisu potrebne velike dubine boriranja dok kod abrazijskog trošenja jesu. Ovim postupkom najčešće se postižu dubine od 0,05-0,25 mm kod niskougličnih i niskolegiranih čelika dok se kod visokolegiranih postižu dubine od 0,025-0,076 mm.

#### 3.3.4. Boriranje u pasti

Prednost ovog postupka je mogućnost selektivnog boriranja i boriranje obradaka velikih dimenzija. Koristi se kada nije moguće borirati u čvrstom sredstvu ili kada drugi postupci nisu ekonomski isplativi. Postupak se provodi tako da se na obradak nanese sloj paste koja je u

tekućem ili pastoznom stanju. Pasta se sastoji od 45 %  $B_4C$  i 55 % kriolita ( $N_3AlF_6$ ) ili od praškaste smjese za boriranje pomiješane sa sredstvom za vezanje. Pasta se nanosi četkom ili sprejom u više slojeva uz sušenje sve dok se ne dobije debljina od 1 do 3 mm. Potom se obradak zagrijava u elektrootpornoj peći ili indukcijski na temperaturu od 800 do 1000 °C. Postupak boriranja odvija se u zaštitnoj atmosferi u trajanju od oko 4 sata. Nakon završetka postupka pasta se uklanja pranjem, četkanjem ili ispuhivanjem zrakom.

### 3.3.5. *Ostali postupci boriranja*

Osim spomenutih postupaka boriranje, borirati je moguće i pomoću plazme. Prednost postupka je postizanje boridnih slojeva pri relativno niskim temperaturama, kraće trajanje postupka, veća finoća dobivenih slojeva te dobra kontrola sastava i dubine boridnog sloja. Postupak, također, ima nedostatke koji se javljaju i kod plinskog boriranja, kao što je toksičnost diborana. Boriranje je moguće provoditi i pulsni plazma postupkom te u fluidiziranim pećima kombiniranjem praška i plina za boriranje [2].

Boriranje je moguće provesti uz dodavanje jednog ili više metalnih komponenti, tada govorimo o višekomponentnom boriranju. Prednost postupka je povišenje radne temperature obratka, korozijske otpornosti i tvrdoće. Tablica 4 prikazuje postupke višekomponentnog boriranja i neka njihova obilježja [2].

**Tablica 4. Postupci višekomponentnog boriranja [2]**

| Postupak                  | Medij ili sredstvo         | Vrsta čelika    | Temperatura, °C                         |
|---------------------------|----------------------------|-----------------|---|
| <b>Boroalumininiranje</b> | Elektrolitička solna kupka | Obični ugljični | 900                                     |
| <b>Boroalumininiranje</b> | Čvrsto                     | Obični ugljični | 1050                                    |
| <b>Borokromiranje</b>     | Čvrsto                     | Obični ugljični | Borirano pri 900<br>Kromirano pri 1000  |
| <b>Borosiliciranje</b>    | Čvrsto                     | 0,4 % C         | 900 – 1000                              |
| <b>Borovanadiziranje</b>  | Čvrsto                     | 1,0 % C         | Borirano pri 900<br>Vanadirano pri 1000 |

### 3.4. Postupak dubokog boriranja

Prilikom provođenja postupka boriranja, najčešće se koristi boriranje u čvrstom sredstvu, atmosfera u kojoj se nalazi obradak na povišenoj temperaturi zasićena je borom. Kada započne postupak boriranja, pri povišenoj temperaturi, s vremenom dolazi do povećanja koncentracije bora u površini čelika i započinje formiranje  $\text{Fe}_2\text{B}$  spoja. Povećanjem temperature i trajanja postupka kod klasičnog boriranja dobivaju se veće dubine boridnih slojeva. Nedostatak se javlja prilikom otežane daljnje difuzije bora prema unutrašnjosti čelika što u jednom trenutku potpuno zaustavlja proces nastajanja  $\text{Fe}_2\text{B}$  sloja. Tada dolazi do povećanja koncentracije bora ispod površine obratka i započinje formiranje, borom bogatijeg,  $\text{FeB}$  spoja. Rezultat produljenja trajanja boriranja, kako bi se povećala dubina, je nastajanje dvofaznog  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ . U tablici 5 prikazane su razlike između svojstava  $\text{FeB}$  i  $\text{Fe}_2\text{B}$  spojeva koji se formiraju na površini čelika koji se obrađuje [14].

**Tablica 5. Razlike u svojstvima između  $\text{FeB}$  i  $\text{Fe}_2\text{B}$  spojeva [14]**

|   | <b>FeB</b>  | <b>Fe<sub>2</sub>B</b> |
|---|-------------|------------------------|
| <b>udio bora, wt%</b>   | 16,23       | 8,83                   |
| <b>zaostala naprezanja</b>  | vlačna      | tlačna                 |
| <b>koeficijent toplinske dilatacije, <math>\times 10^{-6}/\text{K}</math></b> | 23          | 7,9 – 9,2              |
| <b>tvrdoća (HV 0,1)</b>   | 1900 – 2100 | 1800 – 2000            |
| <b>gustoća, <math>\text{g}/\text{cm}^3</math></b>                             | 6,75        | 7,43                   |

Naknadno nastali  $\text{FeB}$  spoj ima povišenu tvrdoću u odnosu na  $\text{Fe}_2\text{B}$  spoj, no njegova povećana krhkost čini ga nepoželjnim. Osim toga, nastajanje dvofaznog umjesto monofaznog sloja ima i druga negativna svojstva poput različitih zaostalih naprezanja i koeficijenata toplinske dilatacije.

Klasično boriranje u atmosferi bogatoj borom omogućuje brz postupak u kojem nastaju tanki, monofazni boridni slojevi visoke kvalitete. Ograničenje ovog postupka je nemogućnost ostvarivanja većih dubina boridnih slojeva bez javljanja krhke  $\text{FeB}$  faze. Ograničenje dubine, također, ovisi i o vrsti materijala, pa tako ugljični i niskolegirani čelici imaju veću stopu

difuznosti bora od visokolegiranih, a samim time i mogućnost za nastajanje većih dubina boridnih slojeva.

Kako bi se dubina boridnog sloja povećala bez nastajanje FeB sloja koristi se postupak dubokog boriranja. Postoji nekoliko načina provedbe ovog postupka obzirom na tehnologiju smanjenja koncentracije na površini obratka. Duboko boriranje može biti provedeno tako da se boriranje provodi u vrlo visokoj koncentraciji bora potom ohladi na sobnu temperaturu, izvadi iz granulata te ponovno zagrije u inertnoj atmosferi kako bi se postupak nastavio. Nedostatak ovog postupka je pojava ljuštenja boridnog sloja odmah nakon hlađenja na sobnu temperaturu te kompleksnost određivanja postupka naknadnog ugrijavanja s ciljem razgradnje dvofaznog i nastajanja jednofaznog Fe<sub>2</sub>B sloja. Slika 11 prikazuje pojavu ljuštenja na tri različita materijala borirana istovremeno. Lijevo je prikazan čelik X5 CrNi 18-10, u sredini X105 CrMo 17 i desno dupleks čelik [14]



**Slika 11. Pojava ljuštenja na različitim vrstama čelika [14]**

Moguća je provedba procesa dubokog boriranja pri niskim koncentracijama bora kako FeB sloj ne bi niti nastao. Ovisno o materijalu koji se borira određuje se koncentracija bora na površini što znači da je za svaki materijal potrebno prilagoditi sastav granulata. Granulat se sastoji od širokog spektra nositelja bora i aktivatora zbog čega je ovaj postupak vrlo složen i neisplativ. Metoda korištenja solnih kupki s elektrolizom, još je jedna mogućnost dubokog boriranja pri čemu se proces boriranja događa samo dok je zatvoren strujni krug, odnosno dok kroz sustav teče istosmjerna struja. Proces previsoke koncentracije bora na površini kontrolira se isključivanjem protoka struje kroz sustav pri čemu bor nastavlja difundirati u dubinu obradaka.

Sprečavanje široke uporabe ovog postupka su ranije opisani (pod 3.3.2.) nedostaci boriranja u kapljevitom sredstvu. Još jedna metoda poticanja difundiranja bora u obradak temelji se na boriranju u plinu, pri čemu se postupak boriranja odvija u intervalima. Prvi interval sastoji se od klasičnog boriranja, a u drugom intervalu dolazi do zamjene borom bogatog plina s inertnim plinom kako ne bi došlo do povišenja koncentracije na površini obratka. Slika 12 prikazuje dio poljoprivrednog alata nakon korištenja, alat je izrađen od ugljičnog čelika C45. Slika lijevo prikazuje potrošnju alata koji je boriran klasično dok slika desno prikazuje potrošnju nakon dubokog boriranja [14].



**Slika 12. Usporedba trošenja poljoprivrednog alata nakon boriranja (lijevo) i nakon dubokog boriranja (desno) [14]**

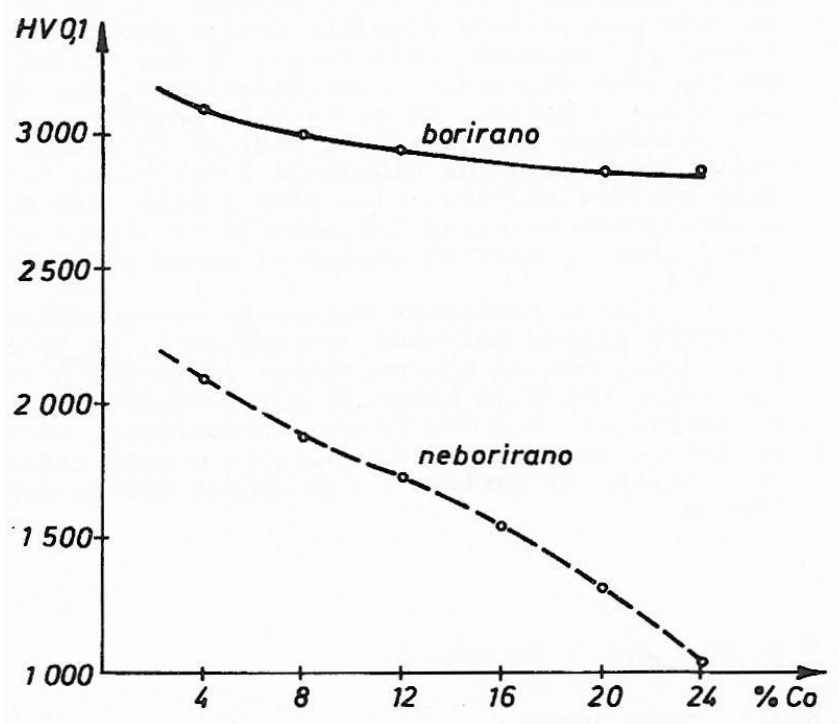
Osim navedenih postupaka, duboko boriranje moguće je provesti i u granulatu variranjem temperature boriranja. Nakon što je provedeno klasično boriranje na temperaturi od 950 °C u trajanju od 4 sata, započinje proces poticanja difuzije bora. Temperatura se potom spušta ispod 723 °C kako bi došlo do transformacije kristalne rešetke iz FCC u BCC, a nakon toga diže opet na temperaturu boriranja. Proces omogućuje difuziju bora u unutrašnjost obratka te se zbog toga na površini ne povećava koncentracija bora, a samim time ne dolazi do nastajanja neželjenog FeB sloja [15].

### **3.5. Materijali prikladni za boriranje**

Udio legirnih elemenata i sadržaj ugljika uvelike utječu na dubinu i usidrenost boridnog sloja. Usidrenost sloja je veza između osnovnog materijala i nastale zone spojeva, to jest, kod ranije spomenutih tipova slojeva L i M ne vidimo nazubljeni prodorni dio kao kod tipa E što znači da je kod tipova L i M slabija veza boridnog sloja s osnovnim materijalom pa je stoga i veća vjerojatnost ljuštenja u eksploataciji nego kod sloja E. Povišenje sadržaja legirnih elemenata

utječe na oblik sidrenja boridnih slojeva. Stoga, povišenjem sadržaja ugljika ili nekog drugog legirnog elementa dolazi do zaglađenja nazubljenog boridnog sloja. Borirati je moguće sve željezne materijale, no neki od njih, kao što su primjerice visokolegirani čelici, stvaraju boridne slojeve koji su neprimjenjivi u eksploataciji. Osim slabe veze između osnovnog materijala i boriranog sloja javlja se i negativan utjecaj duktilnog osnovnog materijala, kod niskougljičnih čelika, koji nije dovoljno čvrst temelj tvrdom i krhkom boridnom sloju, stoga je potrebno izabrati optimalne čelike za boriranje koji daju dovoljno dobru usidrenost, ali i potporu boridnom sloju. Brzorezni čelici i čelici za topli rad, također, nisu prikladni za boriranje jer im je temperatura austenitizacije viša od 1100 °C.

Osim ugljičnih, niskolegiranih i legiranih čelika te željeznih ljevova moguće je borirati i neželjezne metale (Ni, Co, Mo i njihove legure) te neke sinterirane tvrde metale. Mogućnost boriranja nikla i njegovih legura važna je zbog modifikacije površine koju nije moguće provesti nitriranjem ili pougljičavanjem jer nikal ima vrlo malu sposobnost topljivosti ugljika i dušika u čvrstom stanju. Kod tvrdih metala nastali boridni sloj usidrava se u žilavu matricu nikla ili kobalta pri čemu je važno da se prilikom boriranja tvrdih metala ne prelazi 1000 °C kako ne bi došlo do prelaska tvrdih karbida u boride. Slika 13 prikazuje odnos tvrdoće s obzirom na udio kobalta u tvrdom metalu. Boriranjem se izrazito povećava tvrdoća kod onih tvrdih metala sa visokim udjelom kobalta [5,13].

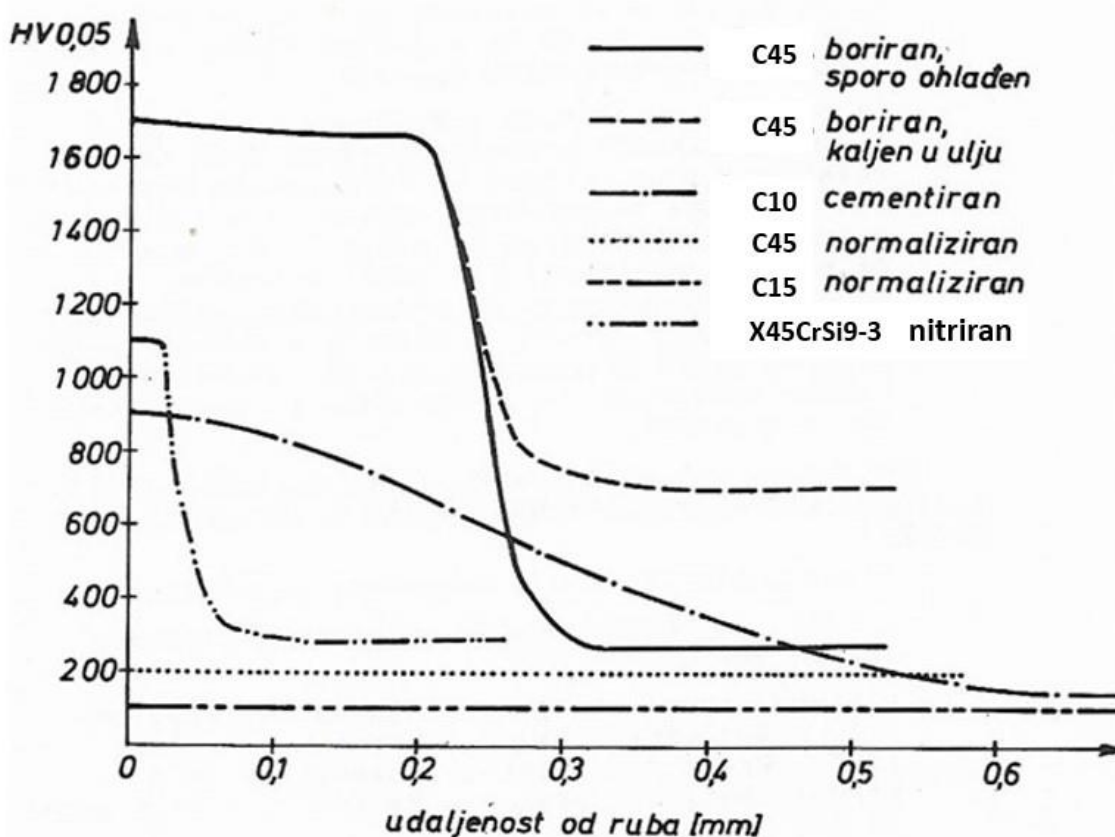


Slika 13. Odnos tvrdoće tvrdog metala s obzirom na udio kobalta [13]



### 3.6. Naknadna obrada boriranih površina

U nekim slučajevima je nakon postupka boriranja potrebno provesti naknadnu mehaničku ili toplinsku obradu predmeta. Toplinska obrada, nakon postupka boriranja, uglavnom se ne provodi, ali je ipak moguća. Razlika u koeficijentima toplinske dilatacije boridnih slojeva i osnovnog materijala te visoka napetost samih boridnih slojeva stvaraju poteškoće pri naknadnom kaljenju. Ipak se pokazalo kako je postupak moguće provest bez pojave pukotina ili oštećenja sloja i osnovnog materijala uz neke uvjete. Brzina ugrijavanja do temperature austenitizacije ne smije biti velika, postupak se mora provoditi u pećima sa zaštitnom atmosferom te gašenje mora biti blago (npr. u ulju). Postupak se provodi kako bi se ispod boridnog sloja dobila tvrđa martenzitna struktura, u zoni difuzije, koja predstavlja bolji oslonac krhkom boridnom sloju te veću otpornost na trajne deformacije koje mogu dovesti do pucanja boridnog sloja. Slika 14 prikazuje dijagram toka tvrdoća po presjeku za različite obrađene čelike. Čelik Č1530 predstavlja ugljični čelik s 0,45 % C, iz dijagrama se može iščitati javljanje bitno veće tvrdoće ispod boridnog sloja nakon kaljenja u ulju [2,13].



Slika 14. Dijagram toka tvrdoće po presjeku za različite postupke toplinske obrade [13]

Brušenje i lepanje su postupci mehaničke obrade koji se uglavnom provode prije samog postupka boriranja. Ukoliko se, međutim, zahtjeva naknadna obrada i ona je moguća samo je puno skuplja zbog tvrdog boridnog sloja. Boriranjem se postižu hrapavosti, to jest, ukupne visine profila hrapavosti ( $R_t$ ) od 2 do 4  $\mu\text{m}$  stoga, ako je potrebno dobiti finiju obradu od navedene, provodi se naknadno poliranje obratka.

Osim hrapavosti, prilikom boriranja, dolazi i do „bubrenja“ boridnog sloja od 20 do 30 % debljine sloja stoga je potrebno obraditi proizvod na podmjeru, to jest, smanjiti ga za debljinu bubrenja kako bi nakon boriranja dobili traženu konačnu dimenziju. U slučaju netočne podmjere uzorak je potrebno brusiti što uzrokuje odnošenje ionako tankog sloja i stvaranja toplinskih napetosti koje mogu uzrokovati pucanje sloja. Kada je brušenje neizbježno koriste se dijamantne ploče i obilno hlađenje. Postupak lepanja prikladniji je od brušenja zbog malih brzina i sila rezanja. Za lepanje koriste se borov karbid, dijamant ili silicijev karbid koji su ugrađeni u tvrdi vezni materijal kao što je primjerice bakar.

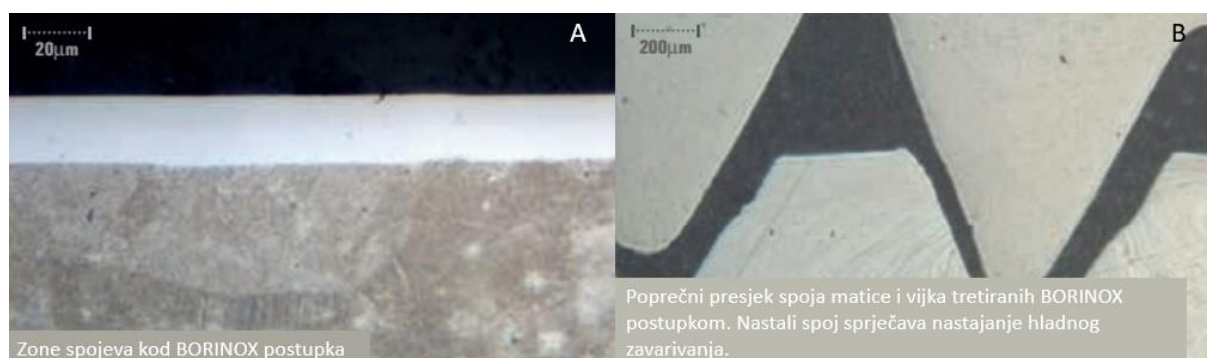
Naknadnom obradom smatra se i postupak galvanskog nikljanja pomoću kojeg se postiže otpornost na koroziju gotovog proizvoda koji je prethodno boriran [13].

### 3.7. Primjena boriranja

Boriranje se koristi u eksploataciji kako bi se produžio vijek trajanja i smanjila cijena izrade proizvoda. Produženjem vijeka trajanja proizvoda, izrađenog od istog materijala, postiže se tražena ušteda odnosno smanjenje cijene. Ekonomska isplativost može se postići i zamjenom skupljeg materijala s onim jeftinijim čiji će vijek trajanja ostati isti ili se povećati. Prilikom zamjene skupljeg materijala onim jeftinijim treba obratiti pozornost na druge zahtjeve koje proizvod mora imati kao što je npr. mogućnost naknadne toplinske obrade [fil grilec,13].

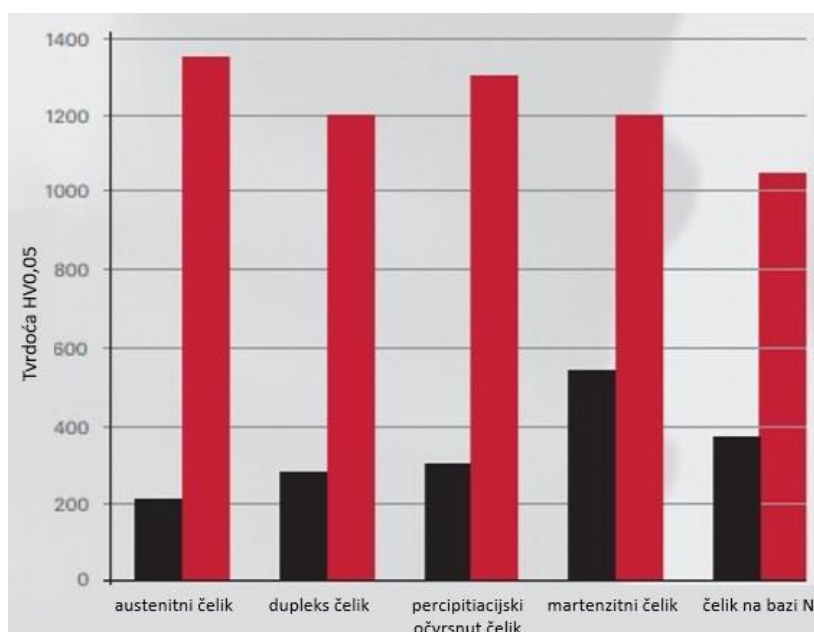
Boriranje nije univerzalni način zaštite od trošenja, no ima brojne primjere u primjeni. Tvrtke poput BorTec-a razvijaju boridne slojeve obzirom na zahtjeve u primjeni, neki od njihovih postupaka boriranja odnosno vrsta boridnih slojeva su Borocoat i Borinox. Borocoat je klasični postupak difuzijskog boriranja kojim se postiže bolja otpornost proizvoda na trošenje. Borinox je modificirani postupak boriranja u kojem se uz poboljšanu otpornost na trošenje postiže i otpornost na koroziju. Inovativnost procesa Borinox jest što se prilikom boriranja nehrđajućih čelika ne smanjuje njihova otpornost na koroziju, to jest ne dolazi do nastajanja kromovih nitrida koji izlučuju krom iz čelika pa on više ne djeluje pasivizirajuće. Tvrtka BorTec svoje postupke postupke boriranja primjenjuje u autoindustriji prilikom izrade ležajeva i turbina,

plinskoj i naftnoj industriji za zaštitu ventila i zglobova, vjetroelektranama, tekstilnoj industriji, industriji keramike, izradi poljoprivrednih strojeva i alata, preradi plastike, izradi kalupa, reznih alata, alata za bušenje i štampanje te u proizvodnim pogonima aluminija i stakla. Postupak Borinox svoju primjenu je pronašao u kemijskoj, prehrambenoj i drugim industrijama kada je uz otpornost na trošenje potrebna i otpornost na korozijsko djelovanje. Na slici 15 A prikazana je mikrostruktura dobivenog boridnog sloja kod austenitnog čelika dok je na slici 15 B prikazan poprečni presjek spoja matice i vijka [16].



**Slika 15. Mikrostruktura dobivena BORINOX postupkom [16]**

Slika 16 prikazuje utjecaj postupka boriranja na povećanje tvrdoće kod različitih vrsta čelika. Crno obojeni stupci prikazuju tvrdoću prije, a crveno obojeni nakon provedenog postupka. Dijagram je izrađen na temelju mjerenja tvrdoće na proizvodima koji se koriste u industriji, a proces boriranja provela je tvrtka BorTec [16].



**Slika 16. Tvrdoće materijala prije i nakon Borinox postupka [16]**

Osim tvrtke BorTec proces boriranja provode i druge tvrtke poput IBC Coatings Technologies i MDC (Materials development corporation). Tvrtka MDC svoj proces boriranja pod nazivom Borofuse koristi prilikom obrade dijelova u raznim navedenim industrijama, ali i u zrakoplovnoj industriji. Primjer primjene je izrada mlaznica za vojni avion F-22 koje služe prilikom manevriranja i uzletanja aviona. Mlaznice se boriraju kako bi se povećala njihova otpornost na trošenje, nagrivanje i koroziju u agresivnom radnom okruženju [16,17].

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada uzorci čelika C45, na kojima nije provedena nikakva toplinska obrada, pripremljeni su kako bi se na njima proveo postupak boriranja u čvrstom sredstvu. Nakon postupka boriranja, dva su uzorka izvađena dok se na druga dva provodio postupak dubokog boriranja.

Cilj provođenja eksperimenta bio je provjeriti mogućnost dobivanja veće dubine boriranja nakon provođenja postupka dubokog boriranja. Postupak se sastoji od klasičnog boriranja, nakon kojeg je provedeno spuštanje na temperaturu ispod 723 °C i dizanje iznad nje kako bi se promjenom iz FCC rešetke u BCC rešetku i obratno, postigle što veće dubine boriranog sloja. Uspješnost postupka provjerena je mjerenjem tvrdoće po poprečnom presjeku, a provedeno je i ispitivanje površinske tvrdoće, mikrostrukturna analiza uzoraka te izračun pretpostavljene promjene temperature uzorka i peći prilikom dubokog boriranja.

### 4.1. Priprema uzoraka

Za izradu uzoraka korišten je čelik C45. Iz oznake se može iščitati da je to nelegirani čelik s 0,45 % ugljika. Prije provedbe postupka boriranja uzorke je potrebno izrezati na željenu dimenziju, a potom izbrusiti i odmastiti obrađivanu površinu. Uzorci su izrezani iz šipke promjera 15 mm, a prilikom rezanja korišteno je vodeno hlađenje kako ne bi došlo do mikrostrukturnih promjena zbog povišene temperature. Izrezana su četiri uzorka duljine od 10 mm. Jedna strana uzoraka obrađena je brušenjem grubim brusnim papirom granulacije P500, nakon toga uslijedila je obrada finijim brusnim papirom P1000, a zatim i sa P4000. Postupak brušenja popraćen je ispiranjem vodom kako bi se otklonile otkrhnute SiC čestice, a sama obrada bila što finija. Brušenje je provedeno pomoću brusnog papira s abrazivnim česticama silicijevog karbida dok je brzina vrtnje bila 300 okretaja u minuti. Na slici 17 prikazani su izbrušeni i odmašćeni uzorci spremni za postupak boriranja.



Slika 17. Odmašćeni i izbrušeni uzorci spremni za boriranje

## 4.2. Izračunavanje temperature hlađenja uzorka

Tijekom postupka dubokog boriranja uzorci se hlade ispod 723 °C kako bi se omogućila difuzija bora i povećala dubina boriranja. Nakon procesa hlađenja uzorci se ponovno ugrijavaju na temperaturu boriranja. Hlađenje i dizanje temperature se ponavlja u intervalima dok se ne postigne željena dubina boridnog sloja.

Potrebno je ustanoviti vrijeme potrebno da se uzorci u peći ohlade ispod temperature od 723 °C, koja predstavlja krivulju A1 u Fe<sub>3</sub>C dijagramu. Izračunavanje vremena hlađenja provedeno je pomoću izvođenja eksperimenta u kojem je mjerena temperatura hlađenja granulata s 159 °C na zraku temperature 25 °C. Drugo mjerenje provedeno je isključivanjem peći ugrijavane na 224 °C i mjerenjem pada temperature u vremenu. Dobiveni podatci daju uvid u vrijeme potrebno za hlađenje peći i vrijeme potrebno za hlađenje granulata. Korištenjem jednadžbi za prijenos topline te uvrštavanjem poznatih početnih uvjeta, da je vrijeme ohlađivanja na 25 °C beskonačno zbog toga što granulat nikada ne može postići tu temperaturu i da je u nultoj sekundi temperatura granulata 159 °C, izračunavaju se nepoznati koeficijenti  $\alpha$  i  $\beta$ . Kada se jednadžba ekstrapolira na temperaturu od 950 °C dobije se prikazana jednadžba (3) ovisnosti temperature o vremenu hlađenja.

$$Tp(t) = 925e^{-0,0114080t} + 25 \quad ; \quad Tu(t) = 925e^{-0,015242t} + 25 \quad (3)$$

Vrijeme potrebno za hlađenje granulata ispod 723 °C kada temperatura peći pada s 950 °C izračunato je pomoću jednadžbe za prijenos topline (4) te iznosi 62 minute.

$$\frac{dT}{dt} = k(T_f - T_s) \quad (4)$$

Može se zaključiti da je vrijeme hlađenja peći od 60 minuta dovoljno da se temperatura uzorka spusti ispod 723 °C, iako je za hlađenje potrebno 62 minute. Naime, iz grafa sa slike 20 možemo iščitati da se uzorak nakon 62 minute spusti ispod temperature A1 jer temperatura uzorka pada i nakon što peć počinje ugrijavat. Razlog tome je što je temperatura peći puno niža od temperature uzorka pa u tom razdoblju granulat zapravo zagrijava peć prilikom čega sve više hladi sam sebe. Proces hlađenja granulata traje sve dok se temperatura peći i granulata ne izjednače, od tog trenutka peć ponovno započinje sa zagrijavanjem granulata.

### 4.3. Boriranje u čvrstom sredstvu

Boriranje je toplinsko-kemijski postupak modificiranja površine materijala pri čemu bor difundira u osnovni materijal (Opisano pod 3.). Postupak je proveden na Fakultetu Strojарstva i Brodogradnje u Zagrebu na Katedri za toplinsku obradu u elektrootpornoј peći bez zaštitne atmosfere. Slika 18 prikazuje šaržirane uzorke, u većem spremniku nalaze se dva uzorka koji će nakon 4 sata biti izvađeni iz peći dok se u manjem spremniku nalaze dva uzorka na kojima će se provest proces dubokog boriranja.



Slika 18. Šaržiranje uzoraka

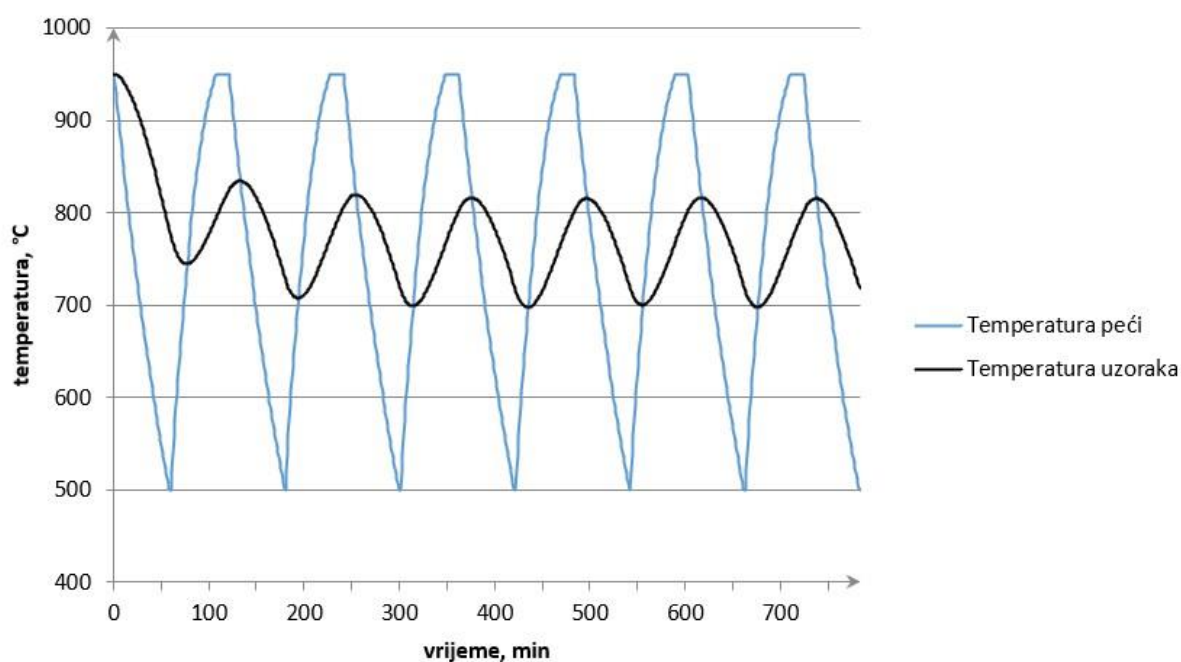
Unutar šarže nalazi se granulata na bazi borovog karbida, trgovačkog naziva Ekabor, koji predstavlja nositelja bora, ali i zaštitu kako ne bi došlo do oksidacije. Kada su uzorci šaržirani na pravilan način, odnosno postavljeni u granulata tako da je najtanji sloj granulata oko 20 mm do stijenki spremnika te najmanje 100 mm do otvora spremnika, a peć predgrijana na 950 °C, započinje proces boriranja. Slika 19 prikazuje peć, u kojoj je provedeno boriranje, zagrijanu na 950 °C.



**Slika 19. Prikazuje peć prethodno ugrijanu na temperaturu boriranja**

Postupak traje 4h, pri konstantnoj temperaturi, nakon čega je peć otvorena te je izvađena jedna šarža s dva klasično borirana uzorka i ohlađena na zraku. Postupak dubokog boriranja započinje hlađenjem peći u trajanju od jednog sata, kada je peć nakon jednog sata postigla temperaturu od 500 °C započinje ugrijavanje peći na početnih 950 °C. Iako se peć unutar 60 minuta stiže ohladiti na 500 °C i ugrijati na 950 °C to ne znači da je kroz isti proces prošla i šarža odnosno uzorci. Slika 20 prikazuje dijagram temperature i vremena dobiven analizom stvarnog stanja. Iz njega možemo zaključiti da temperatura uzoraka ovisi o temperaturi peći, ali je njena razlika između gornje i donje temperature znatno manja. Tijekom dubokog boriranja najniža postignuta temperatura uzorka iznosi 697 °C, dok najviša iznosi 834 °C.





Slika 20. T-t dijagram dubokog boriranja

Intervali grijanja i hlađenja peći provedeni su u trajanju od 12 sati što znači da je peć 6 sati ugrijavala na zadanih 950 °C i 6 sati hladila na 500 °C. Nakon toga uzorci su ohlađeni još jednom, ali ovaj puta do sobne temperature na zraku. Možemo zaključiti da se ovaj proces dubokog boriranja sastoji od četiri satnog boriranja s naknadno provedenih šest koraka. Jedan korak predstavlja jedno dizanje temperature peći na zadanu temperaturu u trajanju od jednog sata. U tablici 6 dani su parametri provedenog postupka boriranja i dubokog boriranja.

Tablica 6. Parametri boriranja i dubokog boriranja

| Parametri                            | Boriranje | Duboko boriranje |
|--------------------------------------|-----------|------------------|
| Temperatura , °C                     | 950       | 500 – 950        |
| Trajanje, h                          | 4         | 16               |
| Koraci (ponovna dizanja temperature) | /         | 6                |
| Zaštitna atmosfera                   | granulat  | granulat         |

Proces intervalnog spuštanja i dizanja temperature proveden je u svrhu postizanja većih dubina boridnih slojeva kako bi se povećao vijek trajanja proizvoda. Uzorci nakon boriranja i dubokog boriranja prikazani su na slici 21. S lijeva na desno prikazani su uzorci od 1 do 4, uzorci 1 i 2 duboko su borirani dok je na uzorcima 3 i 4 proveden samo postupak boriranja.



**Slika 21. Uzorci nakon boriranja i dubokog boriranja**

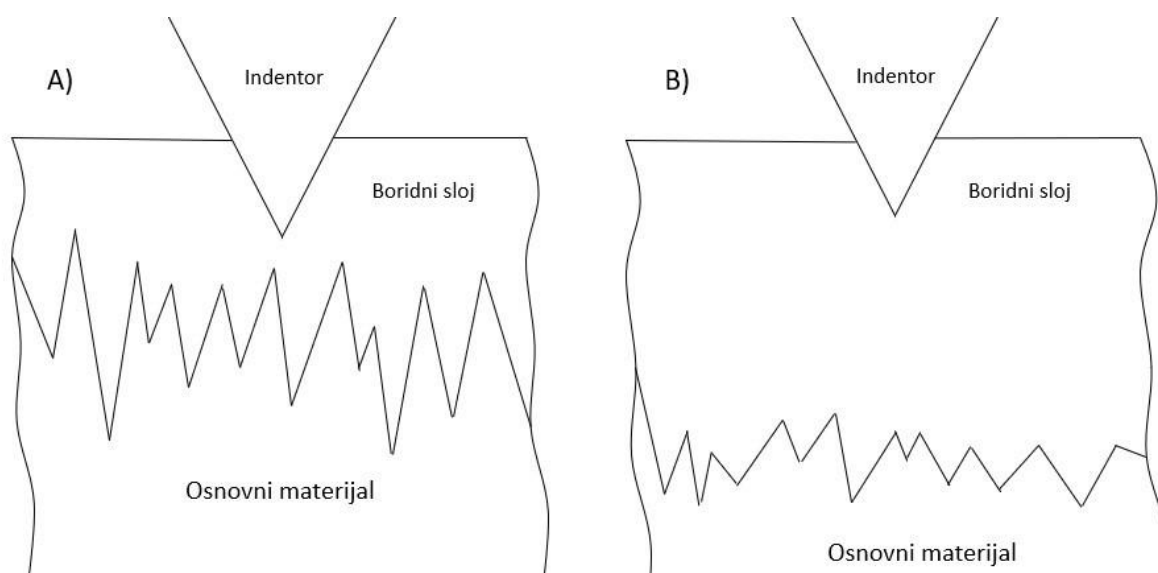
#### **4.4. Površinska tvrdoća**

U svrhu karakterizacije uzoraka i određivanja utjecaja dubine boriranja na površinsku tvrdoću provedeno je ispitivanje metodom po Vickersu. Metoda kao indentor koristi četverostranu dijamantnu prizmu s vršnim kutom od  $136^\circ$  te se koristi prilikom ispitivanja tvrdoće tankih i tvrdih uzoraka. Ispitivanje je provedeno primjenom sile od 0,9807 N kojom se ispituje mikrotvrdoća, a označava se s HV 0,1 [18]. Ispitivanje je provedeno provođenjem pet mjerenja čiji su rezultati dani u tablici 7. Površinska tvrdoća uzoraka na kojima je provedeno duboko boriranje pokazuje znatno veću tvrdoću od klasično boriranog sloja. Veća površinska tvrdoća omogućuje bolja tribološka svojstva obradaka u slučaju abrazivnog trošenja.

Tablica 7. Površinska tvrdoća uzoraka

| Redni broj<br>mjerenja<br>površinske<br>tvrdoće | HV 0,1  |                |
|---|---------|----------------|
|   | Boriran | Duboko boriran |
| 1.  | 1378    | 1715           |
| 2.  | 1132    | 1672           |
| 3.  | 1257    | 1593           |
| 4.  | 1318    | 1748           |
| 5.  | 1084    | 1542           |
| <b>Prosjek tvrdoća</b>                          | 1234    | 1654           |

Pojava veće površinske tvrdoće kod boriranog sloja moguća je i zbog javljanja veće dubine boriranja zbog čvršće podloge koju bi u tom slučaju imao sloj s većom dubinom boriranja. Onemogućenost indentora na dublje prodiranje u boridni sloj prikazan je na slici 22. Pod B) je shematski prikazan deblji boridni sloj koji daje čvršći oslonac.



Slika 22. Shematski prikaz ovisnosti površinske tvrdoće o debljini boridnog sloja

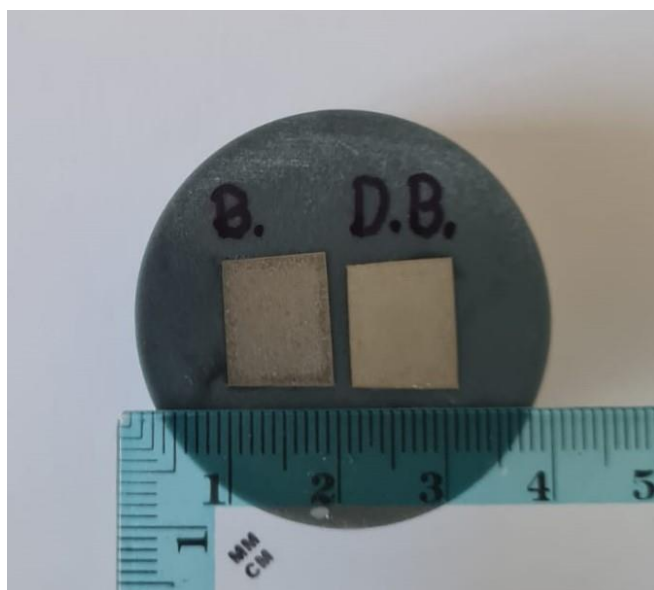
#### 4.5. Ispitivanje tvrdoće po poprečnom presjeku

Ispitivanje tvrdoće uzoraka po poprečnom presjeku provedeno je na mikrotvrdomjeru Wilson – Wolpert Tukon 2100B (INSTRON) (Slika 23).



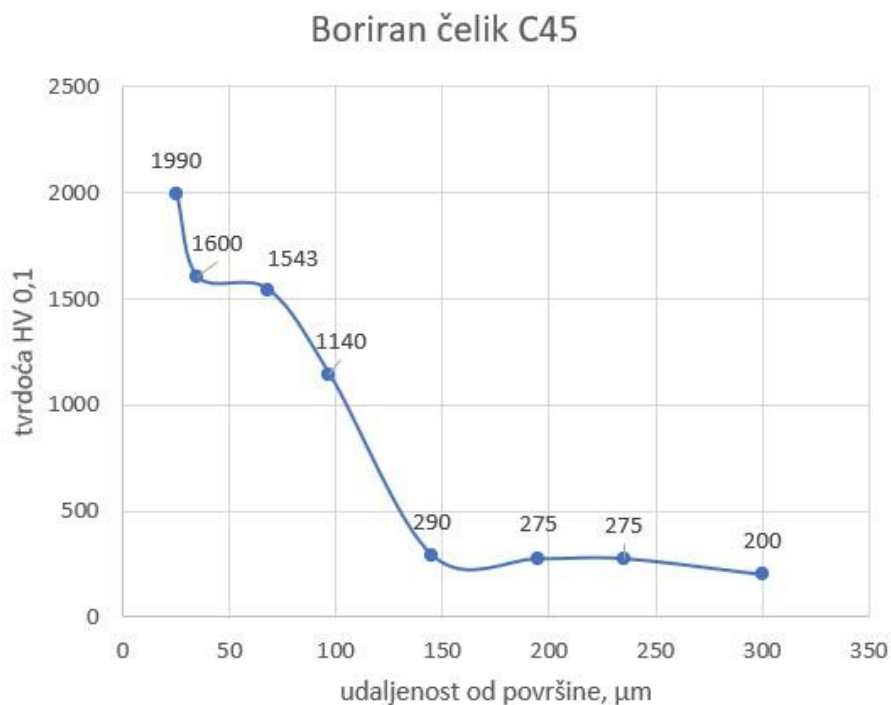
**Slika 23. Wolpert Tukon 2100B (INSTRON)**

Jedan borirani i jedan duboko borirani uzorak prerezani su na pola po visini, pomoću dijamantne ploče MID13, potom su zaliveni u polimernu masu i nagriženi nitalom. Slika 24 prikazuje metalografski pripremljene uzorke, oznaka B. odnosi se na klasično boriran uzorak, dok se oznaka D.B. odnosi na duboko borirani uzorak. Nakon toga provedeno je ispitivanje tvrdoće boridnog sloja po poprečnom presjeku kako bi se utvrdila efektivna dubina boriranja, odnosno debljina boridnog sloja. Za razliku od nitriranja i cementiranja za boriranje ne postoji definicija koja određuje granicu boridnog sloja na temelju tvrdoće. Kod nitriranja je to dubina od 50 HV 0,5 više nego u jezgri dok kod boriranja imamo nagli pad tvrdoće pa je granica jasno vidljiva.



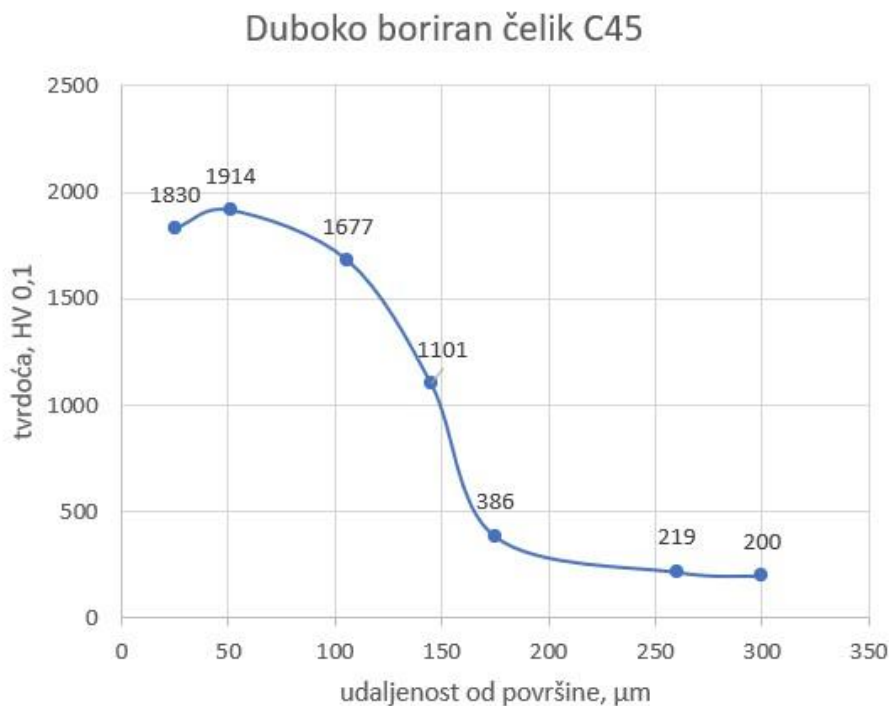
Slika 24. Metalografski pripremljeni uzorci

Na slici 25 prikazan je pad tvrdoće sa udaljenošću od površine kod uzorka obrađenog klasičnim boriranjem na 950 °C u trajanju od 4 sata. Iz dijagrama je moguće iščitati da je tvrdoća sloja boriranog čelika oko 1500 HV 0,1, a dubina oko 115  $\mu\text{m}$ .



Slika 25. Raspored tvrdoće boridnog sloja kod klasičnog boriranja

Na slici 26 prikazan je pad tvrdoće s udaljenošću od površine kod uzorka obrađenog dubokim boriranjem na temperaturi od 500-950 °C u trajanju od 16 sati sa 6 koraka. Iz dijagrama je moguće iščitati da je tvrdoća sloja kod dubokog boriranja nešto viša nego kod klasičnog boriranja i iznosi oko 1700 HV 0,1 dok je debljina boridnog sloja oko 200 µm.



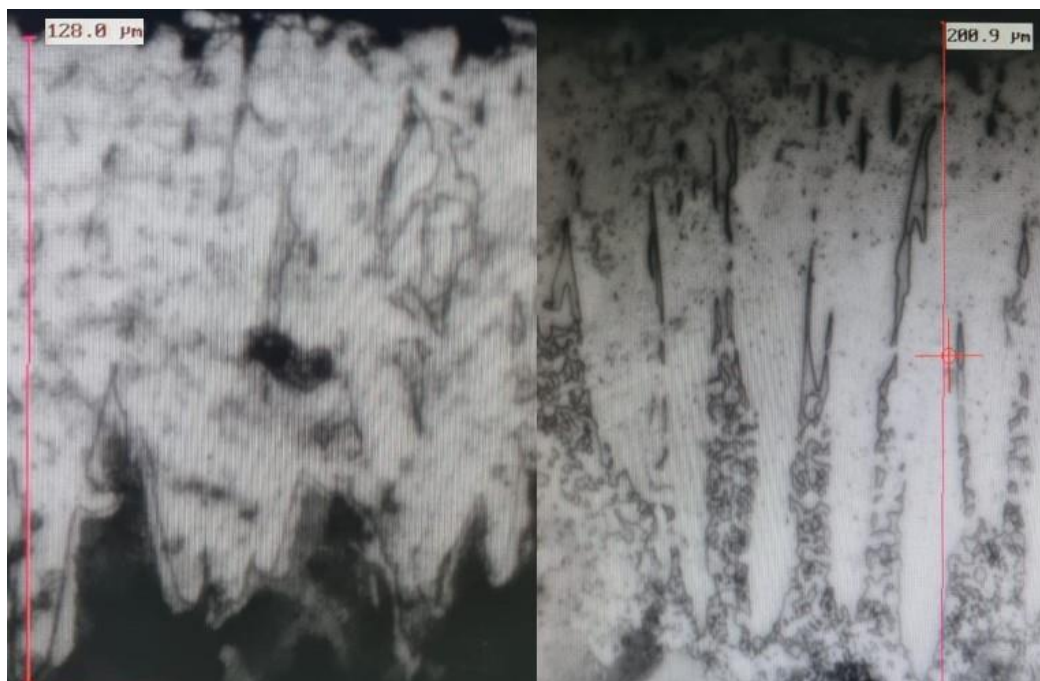
**Slika 26. Raspored tvrdoće boridnog sloja kod dubokog boriranja**

Kod oba uzorka osim tvrdoće po poprečnom presjeku izmjerene su i tvrdoće u jezgri te one iznose oko 200 HV 0,1. Izmjerena tvrdoća neobrađenog čelika C45 iznosi oko 270 HV 0,1, što upućuje na smanjenje tvrdoće u jezgri kod boriranih uzoraka. Smanjenje tvrdoće boriranih uzoraka javlja se zbog visokih temperatura boriranja koje za ugljični čelik C45 imaju ulogu žarenja. Uzorci su izrezani iz šipke promjera 15 mm koja je izrađena valjanjem zbog čega je njihova tvrdoća prije žarenja, odnosno boriranja, veća.

#### **4.6. Dubina boridnog sloja**

Kao što je već opisano pod 3.2 razlikujemo više tipova boridnih slojeva ovisno o vrsti osnovnog materijala i načinu provođenja boriranja. Nazubljena granica između boridnog sloja i osnovnog materijala karakterizira ispravne boridne slojeva, pa je zbog njihove nazubljenosti teže odrediti

dubinu boridnog sloja. Mjerenjem na nazubljenja na mikroskopu izračunava se prosječna dubina boriranja. Na slici 27 prikazano je mjerenje nazubljenja kod duboko boriranih uzoraka.



Slika 27. Mjerenje prosječne dubine boriranja

U tablici 8 dani su podatci o udaljenosti nazubljenja od površine te je izračunata prosječna dubina boridnog sloja kod boriranih i duboko boriranih uzoraka.

Tablica 8. Izračun prosječne dubine boridnog sloja

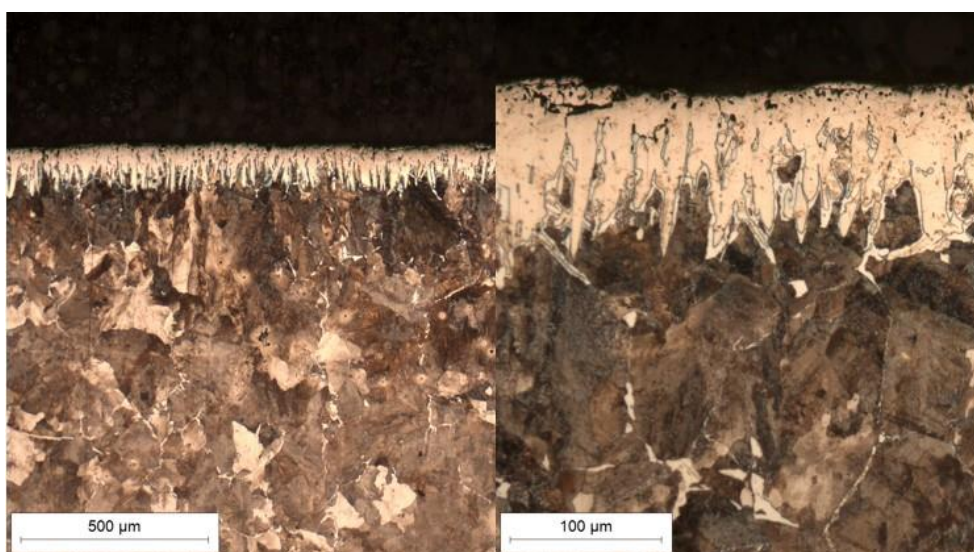
| Redni broj mjerenja                    | Dubine kod boriranih slojeva, $\mu\text{m}$ | Dubine kod duboko boriranih uzoraka, $\mu\text{m}$ |
|--|---|--|
| 1.                                     | 128   | 201  |
| 2.                                     | 102   | 200  |
| 3.                                     | 123   | 192  |
| 4.                                     | 114   | 185  |
| 5.                                     | 95  | 198  |
| 6.                                     | 73  | 203  |
| <b>Prosječna dubina boridnog sloja</b> | <b>106</b>                                  | <b>197</b>   |

## 4.7. Analiza mikrostrukture

Metalografski pripremljeni uzorci sa slike 24 nagriženi su nitalom kako bi se dobio uvid u njihovu mikrostrukturu. Rub uzoraka, odnosno borirana površina, snimljena je primjenom optičke mikroskopije pod povećanima od 50x, 100x, 200x, 500x i 1000x. Osim ruba, snimljena je i jezgra materijala.

### 4.7.1. Borirani uzorci

Slika 28 prikazuje borirane uzorke pod povećanjem 50x i 200x

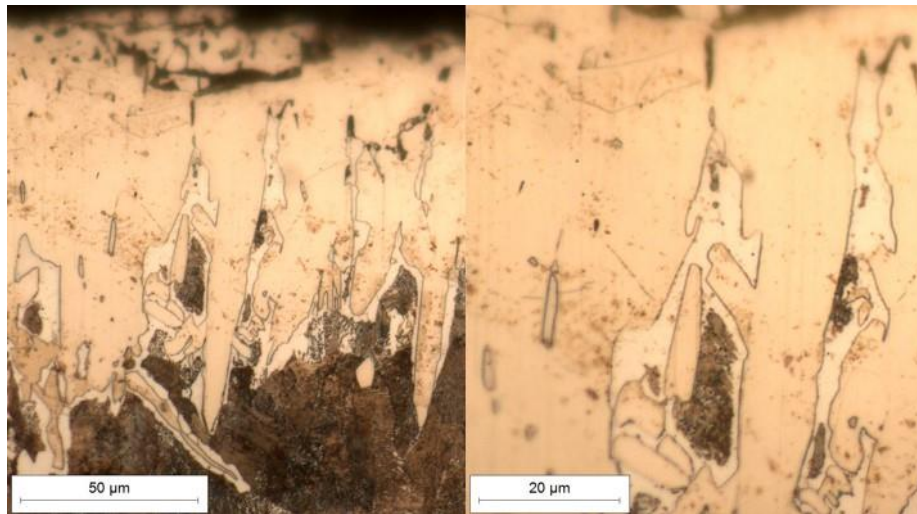


**Slika 28. Mikrostruktura boriranih uzoraka pod povećanjem 50x (lijevo) i 200x (desno)**

Na uzorku se jasno vidi perlitno feritna mikrostruktura, dok je na površini vidljivo nastajanje boridnog sloja. Boridni sloj je izrazito nazubljen što je i pretpostavljeno jer se radi o ugljičnom čeliku C45. Ispod boridnog sloja nalazi se difuzijska zona, koja je bolje vidljiva pod povećanjem od 50x (lijevo), i dubine je oko 500 µm.



Slika 29 prikazuje, također, površinu boriranih čelika, ali pod većim povećanjem od 500x i 1000x kako bi se dobio zorniji uvid u nastali boridni sloj.

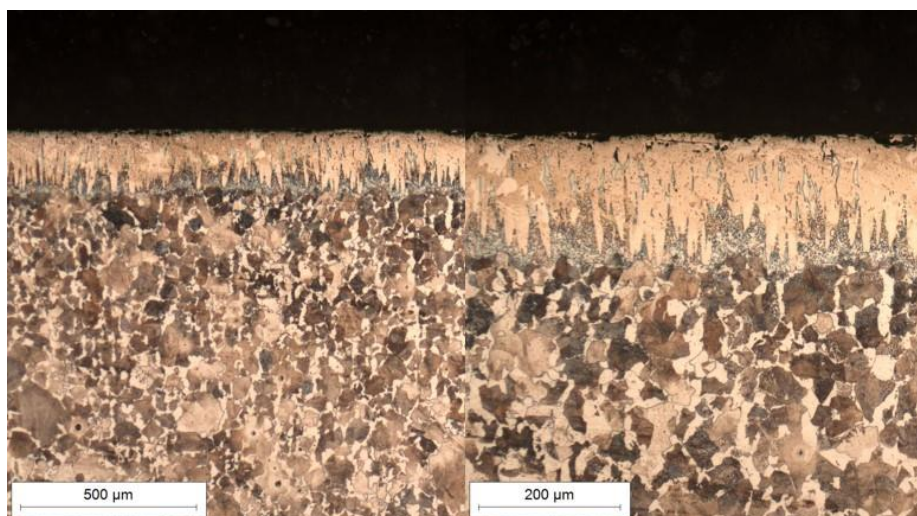


**Slika 29. Mikrostruktura boriranih uzoraka pod povećanjem 500x (lijevo) i 1000x (desno)**

Boridni sloj je jako nazubljen, zatvoren i monofazan, odnosno sastoji se samo od  $\text{Fe}_2\text{B}$  spoja. Nastali sloj je tipa E što znači da je proces boriranja uspješan, odnosno parametri boriranja optimalni, a sloj visoke kvalitete.

#### 4.7.2. *Duboko borirani uzorci*

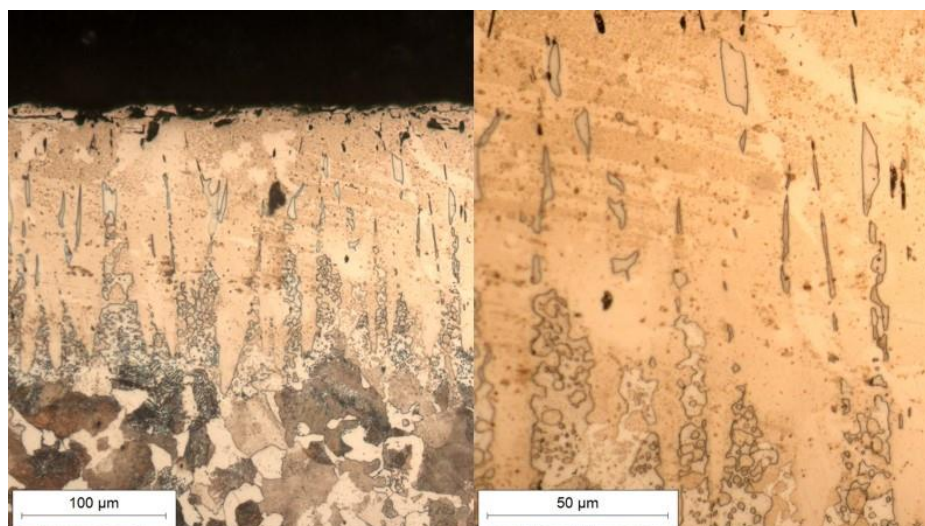
Uzorci su nakon postupka boriranja podvrgnuti dizanju i spuštanju temperature u trajanju od 12 sati, to jest dubokom boriranju. Slika 30 prikazuje uzorke nakon dubokog boriranja pod povećanjem 50x i 100x.



**Slika 30. Mikrostruktura dubokoboriranih uzoraka pod povećanjem 50x (lijevo) i 100x (desno)**

Na uzorcima se jasno vidi nastajanje boridnog sloja i perlitno feritne mikrostrukture ispod njega, kao i kod klasičnog boriranja. Osim boridnog sloja pod povećanjem 50x (lijevo) vidljiva je nastajanje difuzijske zone, dubine od oko 500  $\mu\text{m}$ .

Uzorci dubokog boriranja snimljeni su i pod povećanjem od 200x i 500x kako bi se točnije karakterizirao nastali boridni sloj (slika 31).

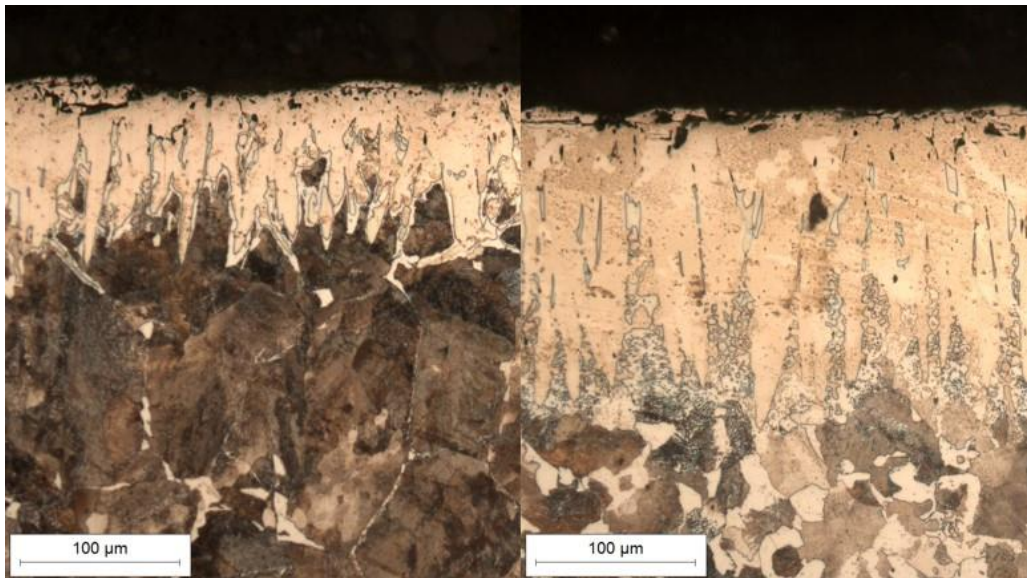


**Slika 31. Mikrostruktura dubokoboriranih uzoraka pod povećanjem 200x (lijevo) i 500x (desno)**

Nastali boridni sloj je tipa F zbog toga što je monofazan, to jest, nije nastao nepoželjni i krhki FeB spoj. Osim toga, došlo je i do ublažavanja jakog nazubljenja zbog dugotrajnosti procesa i dubljih dubina boriranja.

#### 4.7.3. Usporedba boriranih i duboko boriranih uzoraka

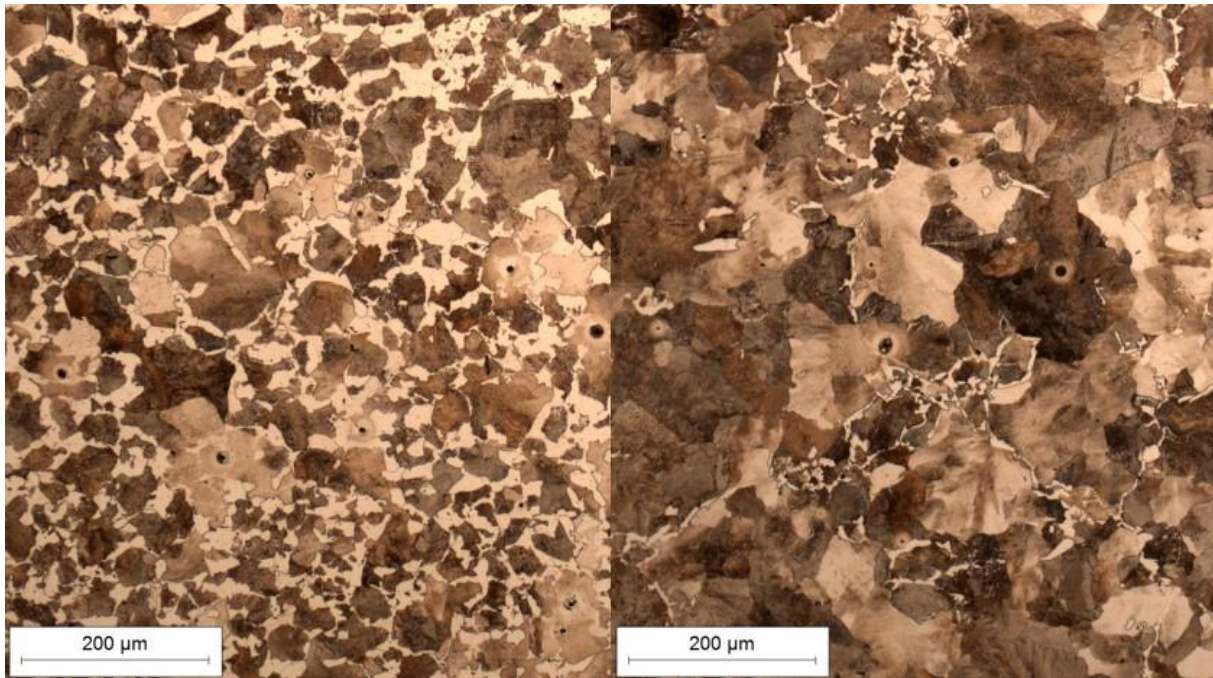
Uzorci boriranja i dubokog boriranja prikazani su na slici 32 pod povećanjem 200x.



**Slika 32. Mikrostruktura boriranog (lijevo) i duboko boriranog (desno) uzorka pod istim povećanjem (200x)**

Uzorci nakon boriranja i dubokog boriranja jednako imaju nastalu difuzijsku zonu i iznad nje nastali monofazni boridni sloj. Razlika između nastalih slojeva je što je nazubljenije, a samim time i prionjivost, boridnog sloja veća kod klasičnog postupka boriranja. Osim nazubljenja najvažnija tehnološka razlika je povećanje dubine boriranja na duplo dublju dubinu postupkom dubokog boriranja. Naime, tijekom dubokog boriranja dolazi do spuštanja i dizanja temperature uzorka ispod i iznad 723 °C što omogućuje transformaciju čelične rešetke iz FCC u BCC i obratno, a time se osigurava i lakše difundiranje bora u površinu obratka.

Slika 33 prikazuje jezgru uzorka kod boriranja i dubokog boriranja pod povećanjem od 100x.



**Slika 33. Mikrostruktura boriranog (lijevo) i duboko boriranog (desno) uzorka u jezgri pod istim povećanjem (100x)**

Visoke temperature provođenja boriranja kod obaju postupaka dovode do smanjenja tvrdoće jezgre materijala zbog pojave žarenja. Prilikom dubokog boriranja, vrijeme trajanja postupka se povećava te je stoga došlo i do pogrubljenja zrna.

## 5. ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je istražiti utjecaja dubokog boriranja na efektivnu dubinu boridnog sloja. Analizom dobivenih podataka iz provedenih ispitivanja može se zaključiti da je postupak rezultirao uspjehom.

Nakon klasičnog postupka boriranja provedeno je šest intervala spuštanja i dizanja temperature kako bi se omogućilo boru da difundira što dublje u površinu čelika i s njim stvori što deblji sloj željeznih borida. Borirani i duboko borirani uzorci potom su podvrgnuti ispitivanju površinske tvrdoće, tvrdoće po poprečnom presjeku i snimanju mikrostrukture. Prilikom ispitivanja površinske tvrdoće kod duboko boriranih uzoraka dobivena je prosječna tvrdoća od 1654 HV 0,1 dok je kod klasično boriranih uzoraka prosječna tvrdoća iznosila 1234 HV 0,1. Znatno povišenje u tvrdoći ukazuje na povišenu otpornost duboko boriranih uzoraka na abrazijsko trošenje u odnosu na klasično borirane, zbog direktne povezanosti abrazijskog trošenja s tvrdoćom. Mogući razlog povišenja tvrdoće leži u povećanju debljine boridnog sloja koji daje bolji oslonac, odnosno onemogućuje prodiranje indentora u površinu materijala, no ovu pretpostavku je potrebno još dodatno ispitati korištenjem, primjerice, većih sila utiskivanja indentora. Utvrđivanje povećanja debljine boridnog sloja provjereno je ispitivanjem tvrdoće po poprečnom presjeku obrađenih uzoraka. Analizom dobivenih tvrdoća, s obzirom na udaljenost od površine, možemo zaključiti da je prosječna tvrdoća sloja povišena, a dubina boriranja veća što potvrđuje povećanje efektivne dubine boriranja. Kako bi utvrdili da nije došlo do stvaranja krhkog FeB sloja, koji nema korisnu ulogu u eksploataciji i zbog kojeg može doći do delaminacije boridnog sloja, uzorci su metalografski pripremljeni i snimljeni na mikroskopu. Analizom mikrostrukture može se zaključiti da je nastali sloj monofazan, bez FeB sloja, s blagim nazubljenjem što upućuje na uspješnost rezultata dubokog boriranja.

Nedostatak dubokog boriranja je duže trajanje procesa nego kod klasičnog boriranja što može dovesti do povećanja troškova obrade, a samim time i cijene konačnog proizvoda. Zbog toga je potrebno provesti detaljnu analizu o potrebitosti povećanja debljine i površinske tvrdoće boridnih slojeva za pojedine dijelove s obzirom na eksploatacijske zahtjeve. Osim toga, povećanjem dubine boridnih slojeva kod niskolegiranih čelika smanjuje se nazubljenost granice sloja što može predstavljati prepreku prilikom boriranja visokolegiranih čelika koji i prilikom postupka klasičnog boriranja imaju smanjenu nazubljenost. Smanjenje nazubljenosti može rezultirati slabijom prionljivošću tvrdog sloja na osnovni materijal što može uzrokovati ljuštenje površine čelika. Duboko boriranje je postupak koji se provodi na visokoj temperaturi

u nekoliko puta povećanom vremenu u odnosu na klasično boriranje. Prvenstveno zbog vrlo visoke temperature, dolazi do žarenja osnovnog materijala prilikom boriranja što rezultira smanjenjem tvrdoće jezgre obrađivanog predmeta. Posljedice smanjenja tvrdoće u jezgri obratka mogu bitno utjecati na svojstva, kako samog proizvoda, tako i kvalitete boridnog sloja. Naime, kada boridni sloj vrlo visoke tvrdoće nema dovoljno čvrstu podlogu može doći do krhkog ponašanja i pukotina u sloju prilikom eksploatacije.

Duboko boriranje je postupak koji ima pozitivan predznak u smislu dobrih eksperimentalnih rezultata. Navedene nepoznanice potrebno je ukloniti detaljnijim ispitivanjima koja bi dala konkretne podatke o svojstvima sloja. Kao i kod svakog postupka njegova isplativost temelji se na mogućnosti korištenja zamjenskog osnovnog materijala, dužeg životnog vijeka proizvoda te tržišne potrebe za povišenjem kvalitete proizvoda.

## 6. LITERATURA

- [1] Grilec K, Jakovljević S, Marić G. Tribologija u strojarstvu. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2017.
- [2] Gojić M. Površinska obradba materijala. Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2010.
- [3] Stupnišek M, Matijević B: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina, Zagreb, 2000.
- [4] Kirk D. Shot peening. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*. 1999;71:349-361.
- [5] Krumes D. Toplinska obradba. Slavonski brod: Strojarski fakultet; 2000.
- [6] Matijević B, Landek D, Postupci površinskog kaljenja visokom gustoćom energije, Proc. of 7th Conference on Materials, Processing, Friction and Wear, MATRIB 02, Vela Luka, 20-22. 6. 2002., p. 333-340.
- [7] Kumić I. Novi postupak difuzijskog modificiranja površine titanove legure za endoprotetske implantate [doktorski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2016
- [8] Hoche D, Kaspar J, Shaaf P. Laser nitriding of materials. In: Lawrence J, Waugh D.G., editor. *Laser surface Engineering*. 2015., p 33-58
- [9] Filetin T, Grilec K. Postupci modificiranja i prevlačenja površina. priručnik za primjenu. Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju. Zagreb; 2004.
- [10] Tatsuya Kikuchi, Akimasa Takenaga, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki , Advanced hard anodic alumina coatings via etidronic acid anodizing, *Surface & Coatings Technology* (2017), doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.043
- [11] Makoto H, Koji M, Yutaka M, Minoru H, Seiji S, Teruto K, Atsushi S, Effect of Environmental Friendly Anodizing on Tensile Strength for AZ91D Magnesium Alloy. *The Japan Institute of Metals*. 2006;70. 912-917.
- [12] Maria Vittoria Diamanti, Paola Pozzi, Francesca Randone, Barbara Del Curto, MariaPia Pedefferri, Robust anodic colouring of titanium: Effect of electrolyte and colour durability, (2015), doi: 10.1016/j.matdes.2015.11.063
- [13] Novosel M. Boriranje čelika. In: Metalbiro, editor. *Termokemijski postupci*. Zagreb; 1981.
- [14] Zimmerman C, Bugliarello-Wondrich N. Deep case boriding for extreme wear resistance. *Advanced Materials and Processes*. 2012;172. 41-44.

- [15] Žanetić F, Matijević B. Boriranje ugljičnog čelika C45 s naknadnim difuzijskim žarenjem. Internacional Conference on materials corrosion, heat treatment, testing and tribology. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2021
- [16] <https://bortec.de/en/>, dostupno 29.10.2021
- [17] <https://www.materialsdevelopment.com/>, dostupno 30.10.2021
- [18] <https://www.ibccoatings.com/boriding-boronizing-dhb/>, dostupno 30.10.2021
- [19] Martinez I. Umjeravanje referentnih etalonskih pločica tvrdoće za metodu Vickers [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019



## **PRILOZI**

I. CD-R disc